

Kiertotalouspohjaiset katalyyttimateriaalit – Soveltuvat teollisuuden sivuvirrat, katalyytin valmistus ja käyttö

Katariina Hautamäki
Pro gradu –tutkielma
Kemian tutkinto-ohjelma
Oulun yliopisto
2021

ESIPUHE

Tämän tutkielman tarkoituksena oli tarkastella kiertotaluspohjaisia katalyyttimateriaaleja, niiden valmistustapoja sekä käyttöä katalyyttisessä märkäperoksidihapetusreaktiossa. Haluan kiittää tutkielmani ohjaajia Anne Heponiemeä ja Sari Tuomikoskea mielenkiintoisesta tutkimusaiheesta sekä asiantuntevasta ja kannustavasta työn ohjauksesta.

Oulussa 12.5.2021

Katariina Hautamäki

LYHENTEET

Lyhenne	Selite
$\Delta^\ddagger G$	Gibbsin aktivointienergia
$\Delta_r G^\ominus$	reaktion kokonais-Gibbsin energia
ΔH^\ominus_A	adsorptiolämpö (engl. heat of adsorption)
AOP	kehittynyt hapetusprosessi (engl. advanced oxidation process)
BET	Brunauer-Emmet-Teller adsorptioisotermi
CTAB	setrimoniumbromidi ($C_{19}H_{42}NBr$)
LDH	kerrostettu kaksoishydroksidi -yhdiste (engl. layered double hydroxide)
LSGF	perovskiitti ($La_{0.6}Sr_{0.4}Ga_{0.3}Fe_{0.7}O_3$)
NMP	<i>N</i> -metyylipyrrolidoni (C_5H_9NO)
PVA	polyvinyylialkoholi ($(C_2H_4O)_x$)
RB182	väriaine Reactive blue 182
TCE	trikloroetyleenä (C_2HCl_3)
TOC	orgaaninen kokonaishiili (engl. total organic carbon)
TOF	reaktiotaajuus (engl. turnover frequency)
TON	reaktioluku (engl. turnover number)
VOC	haihtuva orgaaninen yhdiste (engl. volatile organic compound)

SISÄLLYS

ESIPUHE	2
LYHENTEET	3
1. JOHDANTO	5
2. KATALYYTIT	7
2.1 Homogeeniset katalyytit	9
2.2 Heterogeeniset katalyytit	10
2.2.1 Tukiaineet	11
2.2.2 Katalyyttien valmistus	11
2.2.3 Katalyyttien luokittelu	13
2.2.4 Reaktiomekanismi.....	13
2.2.5 Deaktivoituminen ja regenerointi.....	16
3. KIERTOTALOUSPOHJAISET KATALYYTIT	17
3.1 Punalieju	17
3.2 Masuunikuona.....	20
3.3 Lentotuhka	22
3.4 Biohiili.....	24
3.5 Alkaliaktivoidut materiaalit.....	27
4. KATALYTTINEN MÄRKÄPEROKSIDIHAPETUS	33
5. YHTEENVETO	37
6. LÄHTEET	38

1. JOHDANTO

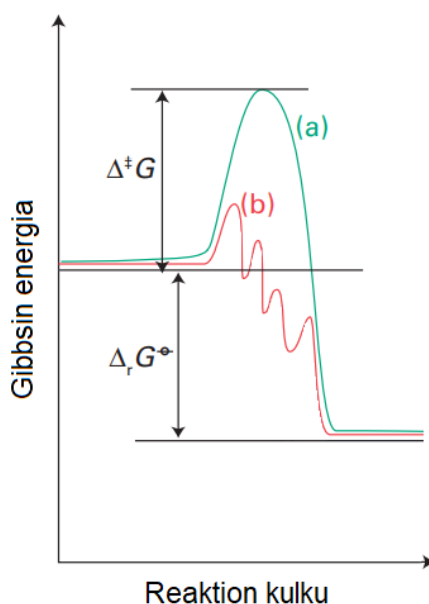
Katalyytit ovat yhdisteitä, joilla voidaan nopeuttaa kemiallisia reaktioita tai saada ne tapahtumaan matalammassa lämpötilassa alentamalla reaktion aktivointienergiaa. Katalyytit eivät kulu reaktiossa ja ne voidaan useimmissa tapauksissa ottaa talteen reaktion päätyttyä ja käyttää uudelleen. Taloudellisuus, aktiivisuus sekä stabiilisuus vaihtelevissa reaktio-olosuhteissa ovat katalyytin tärkeimpiä ominaisuuksia, ja nämä onkin otettava huomioon valmistettaessa katalyyttejä kiertotalouspohjaisista materiaaleista.

Uusiutumattomien luonnonvarojen kiihtyneen kulutuksen takia kiertotalouspohjaisiin materiaaleihin liittyvää tutkimusta on tehty paljon. Kiertotaloudella tarkoitetaan talousmallia, jonka avulla tavoitellaan luonnonvarojen säästämistä ja materiaalien hyödyntämistä tehokkaasti ja kestävästi. Käytön jälkeen materiaaleja ei tuhota, vaan ne kierrätetään uudelleenkäytettäviksi tuotteiksi. Kiertotalouspohjaisia materiaaleja voidaan käyttää esimerkiksi katalyyttien raaka-aineina. Raaka-aineiden halutaan olevan ympäristöystävällisiä ja niiden tulee olla helposti saatavilla. Monet nykyisin käytetyistä katalyyteistä ovat jalometallipohjaisia, joten niiden valmistaminen voi olla kallista ja raaka-aineiden saaminen vaikeaa. Nykyajan suurin haaste kemianteollisuudessa onkin siirtyminen kestävämpiin prosesseihin, joissa hyödynnetään teollisuuden sivuvirtoja, vähennetään syntyvää jätettä sekä vältetään myrkyllisten yhdisteiden käyttöä. Erilaisissa teollisuuden prosesseissa muodostuu sivuvirtoina miljoonia tonneja kiinteitä yhdisteitä, joita voitaisiin hyödyntää muun muassa katalyyttien valmistuksessa. Nykyisin suuri osa näistä yhdisteistä jää kuitenkin hyödyntämättä ja ne sijoitetaan kaatopaikoille, jätevesialtaisiin tai meriin, joissa ne voivat aiheuttaa vakavia ympäristöhaittoja, jos niiden sisältämät vaaralliset yhdisteet pääsevät liukenemaan maaperään ja vesistöön. Viime vuosien aikana tehtyjen tutkimusten pohjalta voidaan sanoa, että edistystä on tapahtunut ja teollisuuden sivuvirrat, kuten punalieju, lentotuhka ja masuunikuona ovat osoittautuneet potentiaalisiksi katalyyttien raaka-aineiksi. Muita raaka-aineita voivat olla sivuvirroista valmistetut materiaalit (alkaliaktivoidut materiaalit) sekä (jäte)biomassasta valmistettu biohiili.

Tässä pro gradu -tutkielmassa käsitellään viimeisen viiden vuoden aikana (2015—2020) julkaistuja tutkimuksia kiertotalouspohjaisista katalyyteistä. Tutkielmassa esitellään vaihtoehtoisista katalyyttimateriaaleista punalieju, lentotuhka, masuunikuona, biohiili sekä alkaliaktivoidut materiaalit ja geopolymeerit, käydään läpi niiden katalyyttisiä ominaisuuksia sekä käyttökohteita. Käyttökohteista esitellään tarkemmin katalyyttinen märkäperoksidihapetus.

2. KATALYYTIT

Katalyytit ovat yhdisteitä, jotka parantavat kemiallisen reaktion nopeutta ja selektiivisyyttä kulumatta itse reaktiossa. Ne tarjoavat vaihtoehdoisen reaktiopolon tuotteiden muodostumiselle alentamalla reaktion Gibbsin energiaa katalyyttisessä syklissä ($\Delta^\ddagger G$) (kuva 1). Katalyyttinen sykli on reaktiosarja, jossa katalyytin avulla lähtöaineista muodostuu tuotteita ja jonka jälkeen katalyytti regeneroidaan, eli palautetaan alkuperäiseen muotoonsa.¹



Kuva 1. Katalyyttisen syklin energiakuvaaja. Katalysoimattomalla reaktiolla (a) on korkeampi $\Delta^\ddagger G$ kuin katalysoidun reaktion (b) vaiheilla. Kokonais-Gibbsin energia $\Delta_r G^\ominus$ on sama molemmissa reaktioissa (a) ja (b).¹

Katalyytit voidaan jakaa homogeenisiin ja heterogeenisiin katalyytteihin riippuen siitä, missä muodossa ne esiintyvät prosessissa. Homogeeniset katalyytit ovat samassa faasissa lähtöaineiden kanssa, usein joko neste- tai kaasufaasissa, kun taas heterogeeniset katalyytit ovat kiinteitä yhdisteitä ja siten eri faasissa kuin reagoivat aineet. Homogeenisillä katalyyteillä on korkea aktiivisuus ja ne ovat todella selektiivisiä, sillä niiden jokainen molekyyli on kosketuksissa lähtöaineiden

kanssa ja reaktioita pääsee tapahtumaan helposti.¹ Heterogeenisten katalyyttien tietyt pinta-atomit toimivat aktiivisina alueina, joihin reagoivat aineet adsorboituvat erityisen hyvin ja joissa kemialliset reaktiot tapahtuvat.²

Katalyytin tärkeitä ominaisuuksia ovat taloudellisuus, korkea aktiivisuus ja selektiivisyys, mekaaninen ja kemiallinen stabiilisuus korkeassa lämpötilassa tai vaihtelevissa reaktio-olosuhteissa sekä hyvä vastustuskyky myrkyttymistä vastaan.³ Katalyyttimyrkyillä tarkoitetaan yhdisteitä, jotka estävät yhden tai useamman vaiheen katalyyttisessä syklissä.¹

Katalyytin aktiivisuudella mitataan kemiallisen reaktion tehokkuutta, eli kuinka nopeasti lähtöaineet muuttuvat tuotteiksi ja katalyytin selektiivisyydellä sitä, kuinka suuri osa lähtöaineista muuttuu halutuiksi tuotteiksi ja kuinka paljon prosessissa muodostuu sivutuotteita.⁴ Selektiivisen katalyytin avulla saadaan tuotettua suuri määrä haluttua tuotetta ja sivutuotteiden määrä pysyy pienenä. Katalyytin stabiilisuudella tarkoitetaan sen kemiallista, mekaanista sekä termistä kestävyyttä, eli kuinka hyvin se säilyttää aktiivisuutensa käytön jälkeen. Regeneroitavuus on myös tärkeä katalyytin ominaisuus, sillä se kertoo, kuinka hyvin käytetyn katalyytin aktiivisuus voidaan palauttaa.⁴

Katalyytin tehokkuutta, eli aktiivisuutta voidaan kuvata reaktiotaajuudella f (engl. turnover frequency, TOF). Se on reaktion nopeutta kuvaava termi, joka perustuu katalyytin aktiivisten alueiden määrään; mitä enemmän aktiivisia alueita, sitä tehokkaammin reaktioita tapahtuu.³ Katalyytillä Q katalysoidun reaktion $A \rightarrow B$ nopeus voidaan määritellä yhtälön 1 mukaisesti:

$$v = \frac{d[B]}{dt}, \quad (1)$$

missä $[B]$ on tuotteen konsentraatio ja t kulunut aika.¹

Reaktiotaajuus f on riippuvainen reaktion nopeudesta v sekä katalyytin konsentraatiosta $[Q]$ (yhtälö 2). Heterogeenisessä katalyyssissä katalyytin konsentraation määrittäminen voi olla vaikeaa, joten sen tilalla voidaan käyttää esimerkiksi katalyytin pinta-alaa tai massaa.¹

$$f = \frac{v}{[Q]} \quad (2)$$

Katalyytin kestävyyttä mitataan reaktioluvulla (engl. turnover number, TON). Se kertoo sen syklimäärän, jonka katalyytti kestää ennen kuin sen aktiivisuus laskee huomattavasti. Jotta katalyytin käyttö olisi kannattavaa, tulee reaktioluvun olla suuri.¹

Katalyytti voi myös deaktivoitua reaktion aikana. Deaktivoituessaan katalyytti menettää toimintakykynsä, joka voidaan palauttaa vain tapauskohtaisesti. Toimintakyvyn palauttaminen vaatii erillisen käsittelyn katalyytin regeneroimiseksi tai sen epäonnistuessa voidaan kalliit metallit ottaa talteen eri menetelmillä. Esimerkiksi homogeeninen katalyytti voi deaktivoitua reaktiossa, jos se reagoi epäpuhtauksien tai muodostuvien tuotteiden kanssa. Tällöin aktiivinen metallisuola tai metallikompleksi ei ole enää aktiivinen katalyytti. Homogeeninen katalyyttimetalli voi myös saostua passiivisempaan muotoon tai katalyyttikompleksi voi hajota termisesti.⁵ Heterogeenisellä katalyytillä deaktivoitumista voi aiheuttaa esimerkiksi katalyyttipartikkelien sintrautuminen, eli yhteenliittyminen tai pinnan hiilestyminen, jossa katalyyttipinnalle muodostuu hiiliyhdisteitä.⁶

Homo- ja heterogeenisiä katalyyttejä käytetään laajasti teollisuudessa, esimerkiksi ammoniakin ja rikkihapon sekä polttoaineiden ja muovien valmistuksessa. Myös ilmansaasteiden poistamisessa käytetään erilaisia katalyyttejä.¹

2.1 Homogeeniset katalyytit

Homogeenisessä katalyysissä katalyytit ovat samassa faasissa reagoivien aineiden kanssa, esimerkiksi kaasu- tai nestefaasissa.¹ Homogeenisiä katalyytteja voivat olla esimerkiksi metallisuolat, organometallikompleksit, metalliklusterit sekä entsyymit.⁵

Homogeenisessä katalyysissä on karkeasti laskettuna viisi päävaihetta. Ensin katalyytin esiasetekompleksi muunnetaan aktiivisemmaksi muodoksi esimerkiksi irrottamalla siitä ligandi tai käyttämällä promootoria, joka on yleensä jokin

siirtymämetallioksidi.^{3,5} Tämän jälkeen katalyytillä aktivoidaan reagenssi A, joka puolestaan aktivoi reagenssin B. Lopuksi tapahtuu intramolekulaarinen, eli yhden molekyylin sisällä tapahtuva reaktio kompleksin koordinaatiokehällä sekä pelkistävä eliminaatio, jonka jälkeen saadaan tuote ja katalyytti regeneroidaan. Pelkistävä eliminaatio on tärkeä reaktio myös katalyyttisen syklin päättämisessä.⁵

Homogeenisen katalyyysin etuja ovat muun muassa katalyyttien korkea aktiivisuus ja selektiivisyys sekä toimivuus lievissä reaktio-olosuhteissa, esimerkiksi alhaisessa lämpötilassa. Homogeenisiä katalyytteja voidaan muokata tuottamaan tarkasti paikka- ja stereoselektiivisiä tuotteita. Lisäksi homogeeniset katalyyssireaktiot ja niiden reaktiovaiheet ovat helpompia ymmärtää kuin heterogeeniset katalyyssireaktiot. Homogeenisten katalyyttien suurempaa soveltamista teollisuuden prosesseihin rajoittaa kuitenkin niiden hinta, sillä ne sisältävät monesti arvokkaita jalometalleja ja niiden talteenottamis- sekä kierrätysprosessit ovat kalliita. Ne ovat myös alttiita epäpuhtauksille, jotka voivat johtaa katalyytin deaktivoitumiseen.⁵ Suurin haittapuoli homogeenisessä katalyyssissä onkin se, että katalyytti täytyy aina erottaa tuotteista ylimääräisellä erotusmenetelmällä.¹

Homogeenisiä katalyyttejä käytetään kuitenkin jonkin verran teollisuudessa eksotermisissä reaktioissa, sillä lämmön vapautuessa liuoksen lämpötilaa on helpompi kontrolloida ja laskea kuin heterogeenisen kiinteän katalyytin pinnan lämpötilaa.¹ Homogeenisiä katalyyttejä käytetään muun muassa alkeenien hydroformyloinnissa aldehydeiksi sekä metanolin karbonylaatiossa. Yksi homogeenisistä katalyyteistä on Wilkinsonin katalyytti ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$), jota käytetään alkeenien hydruuksessa. Homogeenisissä katalyyttiprosesseissa käsitellään yleensä tuotteita, jotka ovat helposti haihtuvia ja ne voidaan erottaa katalyytista esimerkiksi tislamalla siten, että katalyytin pitoisuuteen ei vaikuteta.⁵

2.2 Heterogeeniset katalyytit

Heterogeenisessä katalyyssissä katalyytti on olomuodoltaan kiinteä ja siten eri faasissa kuin reagoivat aineet. Heterogeenisiä katalyyttejä ovat muun muassa jalometallit, siirtymämetallit ja niiden oksidit sekä oksidien sekoitukset.⁷ Esimerkiksi

kiinteää palladiumia, platinaa tai nikkeliä voidaan käyttää katalyyttinä kaasufaasissa tapahtuvassa eteenin hydrauksessa etaaniksi. Heterogeenisen katalyytin toiminta perustuu sen pinnalla oleviin aktiivisiin alueisiin, joihin reaktion lähtöaineet kiinnittyvät ja, joissa reaktiot tapahtuvat.⁸ Yleensä heterogeenisinä katalyytteinä käytetään jalometalleja, joiden pinta-atomit toimivat aktiivisina alueina ja, jotka ovat dispergoituneet suuren pinta-alan omaavan huokoisen tukiaineen pinnalle. Katalyytin tehokkuus perustuukin sen suureen reaktiopinta-alaan, jota kasvattamalla voidaan parantaa katalyytin aktiivisuutta ja stabiilisuutta.⁹

2.2.1 Tukiaineet

Katalyytin tukiaineet ovat yleensä erittäin huokoisia materiaaleja, joiden tehtävänä on lisätä katalyytin ominaispinta-alaa ja parantaa sen stabiilisuutta. Koska katalyyttisessä reaktiossa muodostuvien tuotteiden määrä on suoraan verrannollinen katalyytin aktiivisten alueiden määrään, on tärkeää saada katalyyttipartikkelit levitettyä laajalle alueelle tukiaineen päälle. Mitä pienempiä katalyyttipartikkeleja on tukiaineen päällä, sitä suurempi on kokonaisreaktiopinta-ala.³ Yleisiä käytettyjä tukiaineita ovat aktiivihili, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mesohuokoinen pii, erilaiset oksidit, kuten TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO sekä niiden yhdistelmät, polymeerit sekä zeoliitit ja niiden tyyppiset materiaalit, kuten savi. Tukiaineet voivat olla joko inerttejä tai aktiivisia reaktiossa.^{3,6}

Tukiaine valitaan sen kemiallisten ominaisuuksien, partikkelikoon, pinta-alan ja huokoskoon sekä hydrofobisuuden tai -fiilisyyden mukaan. Metallitukiainevuorovaikutukset tulee myös ottaa huomioon tukiainetta valittaessa.⁶

2.2.2 Katalyyttien valmistus

Katalyyttejä on lukuisia erilaisia, eli niitä myös voidaan valmistaa hyvin monilla eri tavoilla. Vaikka saatavilla on runsaasti tutkimustietoa erilaisista katalyyttien valmistusmenetelmistä, monesti valmistustapa voi pysyä salaisena tietona erityisesti kaupallisissa tarkoituksissa. Yleisesti ottaen katalyytin valmistuksessa on

kuitenkin kolme vaihetta: tukiaineen esikäsitteleminen, aktiivisen komponentin, eli metallin lisäys sekä katalyytin aktivoiminen.³

Katalyytin valmistus alkaa tukiaineen esikäsitteilyllä. Aluksi tukiaine käsitellään haluttuun muotoon jauhamalla tai pelleteimalla, jonka jälkeen sen ominaisuuksia voidaan muuttaa muun muassa kalsinoimalla tai pyrolysoimalla sitä korkeassa lämpötilassa. Esimerkiksi aluminatukiaineen stabiilisuus kasvaa, mitä korkeammassa lämpötilassa se kalsinoidaan, mutta samalla sen ominaispinta-ala pienenee. Samoin on myös hiilipohjaisia tukiaineita valmistettaessa; mitä korkeampi pyrolysointilämpötila, sitä pienempi niiden ominaispinta-ala.³

Tukiaineen esikäsitteilyn jälkeen sen pinnalle lisätään aktiivinen metalli. Metallia voidaan kiinnittää tukiaineeseen esimerkiksi märkä- tai kuivaimpregnoinnilla. Märkäimpregnoinnissa tukiaine kyllästetään katalyyttifaasilla, jossa metalli on prekursorisuolana liuoksessa, jonka jälkeen kyllästetty tukiaine kuivataan. Märkäimpregnoinnissa kyllästysliuosta on ylimäärin, kun taas kuivaimpregnoinnissa kyllästysliuoksen tilavuus on yhtä suuri tai hieman suurempi kuin tukiaineen huokosten tilavuus.³

Myös ioninvaihtomenetelmällä voidaan lisätä metalli tukiaineeseen. Ioninvaihtomenetelmä on hieman edistyneempi menetelmä impregnoinnista. Siinä prekursorisuolan ionit vaihdetaan tukiaineen pinnalla oleviin ioneihin impregnoinnin aikana, mutta koska ioninvaihto tapahtuu tukiaineen pinnalla, ionit eivät pääse levittytymään tasaisesti huokosten sisäpuolelle.⁶

Metallin lisäyksen jälkeen katalyytti kalsinoidaan, jolloin sen aktiivisuus ja stabiilisuus paranevat. Tämä suoritetaan hitaasti korkeassa lämpötilassa (300–700 °C), jolloin katalyyttistä poistuu deaktivoivia yhdisteitä, kuten nitraatteja, hydroksideja ja karbonaatteja. Lopuksi katalyytti pelkistetään vety- tai typpikaasun avulla korkeassa lämpötilassa (300–700 °C). Tällöin metalli saadaan levittytymään tasaisesti laajalle alueelle katalyytin pinnalle.³

2.2.3 Katalyyttien luokittelu

Heterogeeniset katalyytit voidaan jakaa ryhmiin monella eri tavalla niiden rakenteen, kemiallisten ominaisuuksien ja käyttökohteiden perusteella. Pääasiassa ne jaetaan huokosiin ja ei-huokosiin materiaaleihin. Nämä voidaan jakaa edelleen vielä tuettuihin katalyytteihin (engl. supported catalysts), joissa huokoisen tukiaineen pinta on päällystetty aktiivisella aineella sekä katalyytteihin, joissa koko katalyytti koostuu aktiivisesta aineesta (engl. bulk catalysts). Huokoskoko vaikuttaa katalyytin rakenteeseen sekä sen tehokkuuteen, selektiivisyyteen, tuotteen saantoon, reaktiotaajuuteen (TOF) sekä reaktiolukuun (TON). Verrattuna ei-huokosiin materiaaleihin, huokoiset katalyytit ovat stabiilimpia ja selektiivisempiä ja niiden elinikä on pidempi.⁶

Huokoiset heterogeeniset katalyytit voidaan jakaa vielä kolmeen eri ryhmään niiden huokosten halkaisijan mukaan: mikrohuokosiin, mesohuokosiin sekä makrohuokosiin yhdisteisiin. Mikrohuokoisten yhdisteiden huokoskoko on alle 2 nm ja tähän luokkaan kuuluvat esimerkiksi katalyytteinä käytetyt zeoliitit. Mesohuukoilla yhdisteillä huokoskoko vaihtelee välillä 2–50 nm ja makrohuukoilla yhdisteillä huokokset ovat suurimpia; niiden koko on yli 50 nm.⁶

2.2.4 Reaktiomekanismi

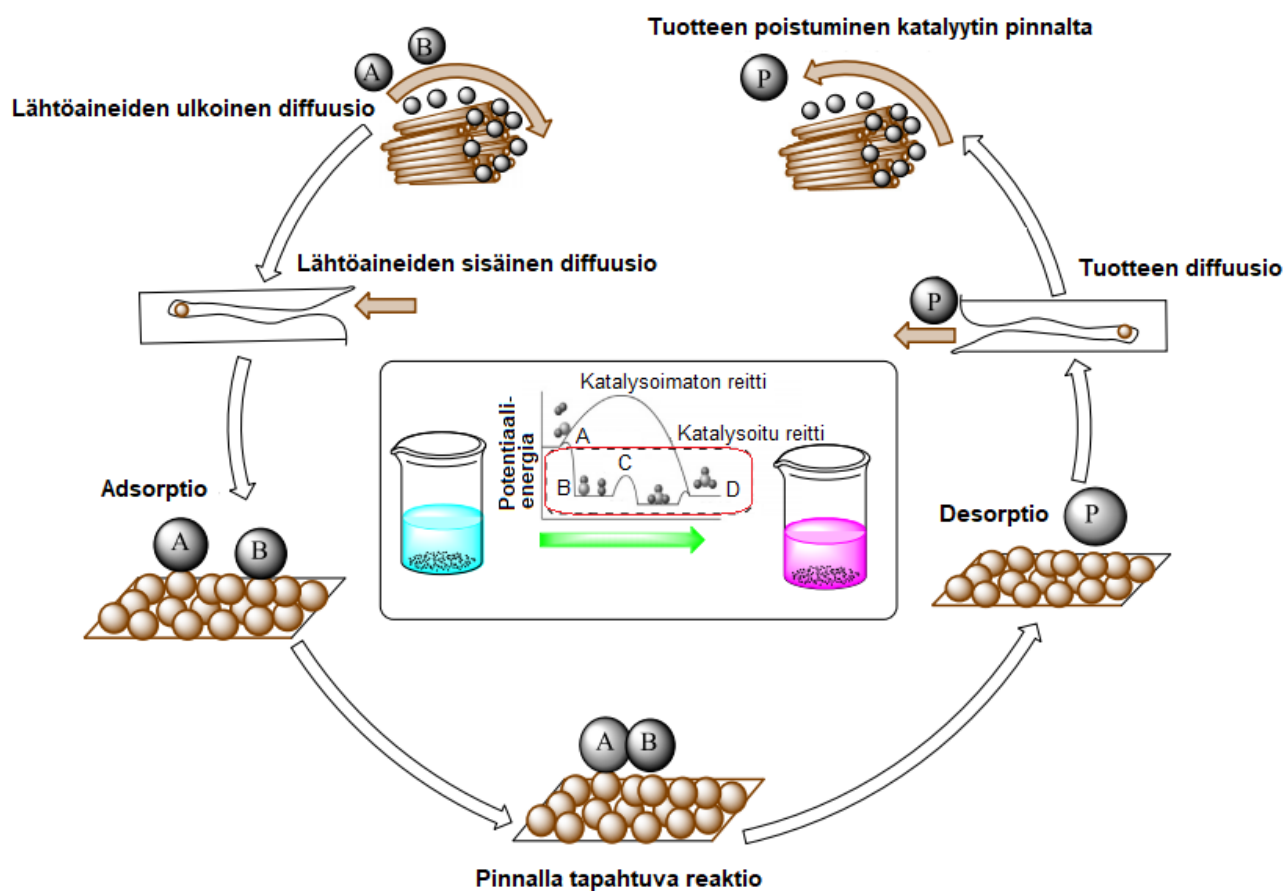
Heterogeenisessä katalyyssissä tapahtuu sykleittäin diffuusiota, adsorptiota ja desorptiota (kuva 2). Katalyyttinen reaktio käynnistyy, kun (A) reaktion lähtöaineet liikkuvat katalyytin pinnan aktiivisille alueille diffuusion avulla, jota seuraa lähtöaineiden (B) adsorboituminen katalyytin pinnalle fysi- tai kemisorption avulla. Tämän jälkeen (C) adsorboitunut molekyyli reagoi lähtöaineen kanssa muodostaen sivutuotteen tai lopputuotteen. Lopuksi (D) tuote desorboituu katalyytin pinnalta pois.⁶

Fysisorptiolla tarkoitetaan heikkoja van der Waalsin voimia, jotka ilmentyvät, kun molekyylit ovat hyvin lähellä toisiaan, kun taas kemisorptiossa tapahtuu elektroninsiirto ja kemiallinen sidos muodostuu lähtöaineen ja katalyytin välille.⁶

Fysisorptio ja kemisorptio voidaan erottaa toisistaan muun muassa adsorptiolämmön (ΔH_A°) (engl. heat of adsorption) avulla, joka voidaan laskea Clasius-Clapeyronin yhtälön avulla:

$$\Delta H_A^\circ = R \left\{ \frac{\partial \ln P}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right\}_\theta \quad (3)$$

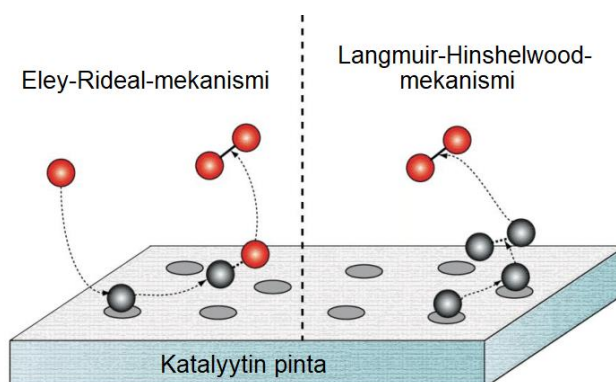
missä R on yleinen kaasuvakio ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), θ varattujen adsorptiopaikkojen osuus kaikista paikoista, P paine ja T lämpötila. Siihen, tapahtuuko fysi- vai kemisorptio, vaikuttaa katalyytin pinnan rakenne, adsorbaatti, reaktiolämpötila sekä reaktion paine.



Kuva 2. Heterogeenisen katalyyysin reaktiovaiheet.

Keskellä: A = diffuusio, B = adsorptio, C = reaktio ja D = desorptio.⁶

Heterogeenisen katalyydin pintareaktioita kuvataan pääosin kahdella tavalla: Langmuir-Hinshelwoodin sekä Eley-Ridealin mekanismilla (kuva 3). Langmuir-Hinshelwoodin mekanismissa oletetaan, että mono- tai binukleaariset lähtöaineet adsorboituvat katalyytin pinnalla oleviin aktiivisiin alueisiin ei-dissosiativisella tavalla ja pintareaktio tapahtuu kahden vierekkäisen kemiallisesti sitoutuneen molekyylin välillä. Eley-Ridealin mekanismilla taas tutkitaan pintareaktioita, joissa lähtöaineet ovat binukleaarisia ja vain yksi lähtöaine on adsorboitunut katalyytin pinnalle. Kaasufaasissa oleva lähtöaine törmää adsorboituneeseen molekyyliin ja reagoi siten sen kanssa.⁶



Kuva 3. Eley-Ridealin ja Langmuir-Hinshelwoodin reaktiomekanismit tuotteen muodostumiselle kiinteän katalyytin pinnalla.¹⁰

Brunauer-Emmett-Tellerin adsorptioisotermillä (BET) voidaan kuvata kaasumolekyylien fysisorptiota kiinteälle pinnalle. Sitä käytetään muun muassa eri materiaalien ominaispinta-alojen määrittämiseen. BET-adsorptioisotermissä oletetaan, että adsorptiota tapahtuu useassa atomikerroksessa ja jokaiseen kerrokseen voidaan soveltaa Langmuirin adsorptioisotermiä.^{6,8} Äärettömälle määrälle kerroksia adsorptio määritellään seuraavasti:

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (4)$$

missä V on adsorboituneen kaasun tilavuus paineessa P , V_m on yksikerroksisen adsorbaatin tilavuus, P_0 adsorbaatin höyrynpaine, P/P_0 suhteellinen höyrynpaine ja C on BET-vakio. Yhtälö muodostaa suoran, jonka kulmakerroin on $(C-1)/V_mC$.⁶

2.2.5 Deaktivoituminen ja regenerointi

Heterogeeniset katalyytit voivat deaktivoitua, eli menettää aktiivisuutensa käytössä. Katalyytin pinnalle voi kertyä epäpuhtauksia, kuten koksia, joka johtaa huokosten ja aktiivisten alueiden tukkeutumiseen. Koksia voi muodostua esimerkiksi hiilimonoksidin disproportionaatiossa tai hiilivetyjen hajoamisesta.⁶ Disproportionaatioreaktiossa yhdiste hapettuu ja pelkistyy samanaikaisesti, jolloin muodostuu kahta tuotetta, joilla on eri hapetusluvut. Esimerkiksi vetyperoksidin hajoaminen vesi- ja happimolekyyliksi on disproportionaatioreaktio:



Reaktiossa hapen hapetusluku kasvaa ($\text{O}^{1-} \rightarrow \text{O}^0$), kun muodostuu happea ja pienenee ($\text{O}^{1-} \rightarrow \text{O}^{2-}$), kun muodostuu vettä.¹¹

Koksin muodostumista voidaan estää käyttämällä suurihuokoisia tukiaineita tai pienentämällä aluetta, johon aktiivinen aine on levittäytynyt. Katalyytin deaktivoitumista voi aiheuttaa myös sen hajoaminen korkeassa lämpötilassa, metallipartikkelien sintrautuminen yhteen tai katalyytin kulumisen käytössä mekaanisen tai kemiallisen kulutuksen takia.⁶

Katalyytin aktiivisuus voidaan palauttaa regeneroinnilla. Kemiallinen pesu, lämpökäsittely ja hapetus-pelkistysreaktiot ovat tapoja, joilla katalyytin pinnalta voidaan poistaa siihen kertyneitä epäpuhtauksia. Esimerkiksi hiilen tai koksin muodostuminen on reversiibeli prosessi ja katalyytti voidaan regeneroida hapen avulla. Hapella regenerointi on eksoterminen prosessi, joten siinä on riskinä ylikuumeneminen ja katalyyttipartikkelien sintrautuminen. Tämä voidaan estää lisäämällä hapen sekaan jotain inerttiä kaasua, kuten typpeä. Sintraus puolestaan on irreversiibeli prosessi ja siksi katalyytin regenerointi voi olla monimutkaista.⁶

3. KIERTOTALOUSPOHJAISET KATALYYTIT

Jatkuva luonnonvarojen kulutus ja huoli ympäristön pilaantumisesta on saanut tutkijat etsimään ympäristöystävällisiä vaihtoehtoja ja kiertotalouspohjaisia raaka-aineita katalyyttien valmistamiseen. Esimerkiksi teollisuudessa syntyviä sivuvirtoja on hyödynnetty kasvavissa määrin erilaisten heterogeenisten katalyyttien valmistusmateriaaleina.

Katalyyttien potentiaalisia raaka-aineita voivat olla maatalouden sivuvirrat, jätevesiliete sekä kaivos- ja metalliteollisuuden sivuvirrat erityisesti rauta- ja terästeollisuudesta. Vaikka katalyytin määrä on suhteellisen pieni verrattuna reaktion lähtöaineisiin, on sen hinta yleensä määräänsä nähden suuri. Kun teollisuuden sivuvirtoja käytetään katalyyttien raaka-aineina, voidaan reaktiosysteemin kustannustehokkuutta ja ympäristöystävällisyyttä parantaa. Tämän takia muun muassa jalometallikatalyyttejä pyritään korvaamaan teollisuuden sivuvirroista saatavilla raaka-aineilla, kuten punaliejulla, masuunikuonalla tai lentotuhkalla sekä biomassasta valmistetulla biohiilellä.¹²

Myös helposti valmistettavien alkaliaktivoitujen materiaalien käyttöä katalyyttinä ja niiden tukiaineina on tutkittu. Alkaliaktivoituihin materiaaleihin kuuluvilla geopolymeereillä on suuri ominaispinta-ala sekä erinomainen kemiallinen ja mekaaninen kestävyys, minkä takia ne olisivat erittäin hyviä katalyyttien tukiaineita. Geopolymeerien käyttöön katalyytteinä tai niiden tukiaineina liittyviä tutkimuksia löytyy kirjallisuudesta melko vähän, mutta tutkimusten tulokset ovat kuitenkin osoittaneet, että geopolymeerit voivat toimia stabiileina ja tehokkaina tukiaineina.⁴⁰

3.1 Punalieju

Punalieju (engl. red mud) on bauksiitin (Al_2O_3) raffinoinnissa syntyvää kiinteää, erittäin hienojakoista metallijätettä. Sitä muodostuu niin sanotussa Bayer-prosessissa, jossa bauksiitti hajotetaan konsentroidulla natriumhydroksidilla korkeassa lämpötilassa ja paineessa. Tällöin bauksiitin alumiinioksidit liukenevat ja tuotteena saadaan alumiinioksidia eli aluminaa.¹³

Punalieju koostuu pääosin hematitista (Fe_2O_3), böhmiitistä (AlOOH) ja götiitistä (FeOOH) sekä titaanioksideista, kalsiumoksideista ja alumiinihydroksideista. Metallioksidien lisäksi punaliejussa on usein myös hivenaineita, kuten galliumia, kaliumia, kobolttia, kromia, mangaania, nikkeliä sekä rikkiä. Punalieju on luokiteltu vaaralliseksi jätteeksi sen erittäin korkean pH-arvon takia ($\text{pH} = 10,0\text{--}12,5$) ja sen liukeneminen maaperään sekä vesistöihin luo merkittäviä ympäristöhaittoja.^{13,14}

Aikaisempien tutkimusten mukaan maapallon vuosittainen punaliejujättemäärä on 120 miljoonaa tonnia ja se on ollut jatkuvassa kasvussa jo muutaman vuosikymmenen ajan.¹⁵ Punaliejua hyödynnetään jo jonkin verran rakennusmateriaalina ja jäteveden puhdistuksessa, mutta hyödyntämätön punaliejujäte sijoitetaan kaatopaikoille, jätevesialtaisiin tai suoraan meriin, joissa se aiheuttaa vakavia ympäristöongelmia sekä ylimääräisiä jätteenkäsittelykuluja.^{16,17} Tämän takia on tutkittu punaliejun käyttämistä katalyyttimateriaalina esimerkiksi bentseenin hapettamisessa sekä haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (engl. volatile organic compounds, VOCs), kuten alkaanien ja aromaattisten yhdisteiden poistamisessa ympäristöstä.^{13,14}

Punaliejulla on monia hyviä ominaisuuksia, joiden takia sitä voidaan hyödyntää katalyyttien ja tukiaineiden valmistuksessa. Se sisältää muun muassa siirtymämetallioksideja, joiden avulla se voi toimia tehokkaana katalyyttinä erilaisissa hapetusreaktioissa. Siirtymämetallioksideja käytetään katalyyttimateriaaleina niiden muokattavuuden ja hyvän stabiilisuuden sekä säilyvyyden vuoksi. Niiden ominaispinta-alaa, huokoskokoa ja funktionaalisia ryhmiä voidaan muuttaa melko helposti oikeanlaisilla reaktiomenetelmillä ja lähtöaineilla.¹⁷ Punaliejun sisältämien metallioksidien muuntaminen katalyyttisesti aktiiviseksi materiaaliksi on taloudellisesti kannattava prosessi, joten sen käytöllä voitaisiin mahdollisesti tulevaisuudessa korvata nykyiset kaupalliset jalo- ja siirtymämetallioksidit, joita käytetään katalyytteinä.^{14,16}

Punaliejun keskimääräinen BET-pinta-ala on $20\text{--}30\text{ m}^2/\text{g}$, mikä on suurempi kuin esimerkiksi hematitiin ($3\text{--}5\text{ m}^2/\text{g}$), mutta silti melko pieni tehokkaisuuden katalyytteihin verrattuna.¹⁶ Pinta-alaa voidaan kuitenkin kasvattaa jopa viisinkertaiseksi esimerkiksi happokäsittelyllä ja/tai kalsinoinnilla ja siten parantaa punaliejun aktiivisuutta.¹³ Happokäsittelyn on todettu kasvattavan katalyytin aktiivisuutta

lisäämällä pinnan happiatomien liikkuvuutta; mitä suurempi liikkuvuus happiatomeilla, sitä aktiivisempi katalyytti. Happokäsittely voidaan tehdä esimerkiksi suolahapolla ja sillä pyritään samalla laskemaan punaliejun korkeaa pH-arvoa.^{14,17}

Punaliejukatalyyttien aktiivisuutta voidaan parantaa kyllästämällä niitä eri metalleilla, kuten kullalla, kuparilla, kromilla, mangaanilla tai palladiumilla.^{13,14,18} Metallit toimivat katalyytin pinnalla aktiivisina alueina ja ne auttavat pintareaktioiden tapahtumisessa. Mishra tutkimusryhmineen¹⁷ huomasi, että kuparilla tuettu happoaktivoitu punaliejukatalyytti toimi tehokkaana heterogeenisenä katalyyttinä bentseenin hapettamisessa fenoliksi. Tutkimuksessa punalieju aktivoitiin ensin suolahappoliuoksella ja ammoniumhydroksidilla. Aktivoinnin jälkeen punalieju-saostuma kuivattiin ja sitä pestiin niin kauan, että katalyytin pinta saatiin neutraaliksi. Aktivoitu punalieju jauhettiin ja kalsinoitiin 800 °C:ssa kuuden tunnin ajan, jonka jälkeen aktivointi ammoniumhydroksidilla ja kalsinointi toistettiin. Kahdesti aktivoituun punaliejuun impregnoitiin kidevedellistä kuparinitraattia ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) vesiliuoksena, johon oli lisätty setrimoniumbromidia (CTAB) estämään partikkelien yhdistymistä. Katalyytti pestiin vedellä ja kuivattiin, jonka jälkeen se kalsinoitiin 550 °C:ssa kuuden tunnin ajan. Katalyyttiä pystyttiin käyttämään tehokkaasti viiden syklin ajan, ennen kuin sen aktiivisuus laski. Jokaisen syklin jälkeen katalyytti suodatettiin, pestiin asetonilla 4–5 kertaa ja kuivattiin 60 °C:ssa. Tutkimuksessa huomattiin, että ilman katalyyttiä tuotetta ei muodostunut ollenkaan ja pelkällä aktivoidulla punaliejulla saantoprosentti oli vain 4 %. Kun punaliejuun lisättiin kuparia, bentseenistä 87 % saatiin hapetettua fenoliksi. Vastaavanlaisella kaupallisella $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ -katalyytillä tuotetta saatiin vain 25 %.¹⁷ Myös palladiumilla kyllästetyn punaliejun on todettu toimivan tehokkaana heterogeenisenä katalyyttinä toksisten orgaanisten aineiden hapetuksessa. Shim tutkimusryhmineen¹⁴ osoitti, että suolahapolla aktivoidulla Pd/punaliejukatalyytillä pystyttiin tehokkaasti hapettamaan bentseeniä ja sen todettiin toimivan jopa paremmin kuin kaupallisen Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -katalyytin. Tässä tutkimuksessa punalieju aktivoitiin suolahapolla ja kalsinoitiin 400 °C:ssa neljän tunnin ajan, jonka jälkeen siihen impregnoitiin palladiumnitraattia ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) kuivaimpregnointimenetelmän avulla. Lopuksi katalyytti kuivattiin ja kalsinoitiin 400 °C:ssa neljän tunnin ajan.

Lisätyn metallin määrä vaikuttaa suoraan katalyytin aktiivisuuteen. Nguyen tutkimusryhmineen¹⁸ valmisti $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{punaliejukatalyytin}$ hiilimonoksidin ja

p-ksyleenin hapettamiseen ja huomasi, että katalyytin aktiivisuus nousi, kun mangaanin pitoisuutta kasvatettiin 3 m-%:iin, mutta pitoisuuden ollessa 4,5 m-%, aktiivisuus laski jo huomattavasti. Liian suuri määrä metallia katalyytin pinnalla johti partikkelien sintrautumiseen ja katalyytin pinta-alan pienenemiseen, kun taas pienempi määrä metallia pystyi levittäytymään tasaisesti katalyytin pinnalle ja nostamaan sen aktiivisuutta.

Punaliejupohjaisten ja Al_2O_3 -katalyyttien aktiivisuuteen vaikuttaa myös reaktiossa olevan vesihöyryn määrä, mutta sen vaikutus riippuu vahvasti käytetystä katalyytistä sekä tukiaineesta. Esimerkiksi punaliejupohjaisten ja Al_2O_3 -katalyyttien aktiivisuutta se heikentää merkittävästi.^{14, 18} Jos katalyytin aktiivisille alueille adsorboituu vesimolekyyliä, muodostuu pinnalle hydroksidikerros, eikä haluttuja tuotteita pääse muodostumaan. Tätä voidaan kuitenkin vähentää nostamalla reaktion lämpötilaa, sillä korkeassa lämpötilassa hydroksidikerroksen muodostuminen on epätodennäköisempää.¹⁸

3.2 Masuunikuona

Raudan valmistuksessa muodostuu merkittäviä määriä eri liejuja ja kuonia, joita voidaan jatkojalostaa muun muassa katalyyttisiin prosesseihin, sillä ne sisältävät paljon hyödyllisiä metalleja. Yksi näistä kuonista on masuunikuona. Se koostuu suurimmaksi osaksi vain epäorgaanisista yhdisteistä, kuten piidioksidista sekä kalsium-, magnesium- ja alumiinioksidista.¹⁹ Se sisältää lisäksi pieniä määriä rautaa, titaania ja mangaania.²⁰

Masuunikuonan ominaisuuksiin vaikuttaa keskeisesti sen jäähtymisnopeus, kun se otetaan ulos masuunista. Jäähtymistavasta riippuen masuunikuonat voidaan jakaa ilmajäähdytettyihin, granuloituihin ja pelletoituihin masuunikuoniin sekä hohkakuonaan. Ilmajäähdyttäminen on yksinkertaisin kuonan käsittelytapa. Siinä kuona jäähtyy hitaasti ympäröivän ilman vaikutuksesta ja sille muodostuu yleensä säännöllinen kiderakenne. Granuloitu masuunikuona on puolestaan jäähdytetty nopeasti, jolloin se ei ehdi kiteytyä samalla tavalla kuin ilmajäähdytettynä, vaan sen rakenne muuttuu hiekkamaiseksi. Pelletoinnissa kuona jäähdytetään ja kiteytetään pyörivässä pelletointirummussa veden ja ilman avulla, jolloin muodostuu huokoisia

pellettejä. Granuloituun masuunikuonaan verrattuna pelletti on suurempi, huokoisempi ja kevyempi. Hohkakuonaa valmistetaan käsittelemällä sitä vedellä altapäin, jolloin höyrystyvä vesi muuttaa kuonan vaahdoksi, joka lopulta kovettuu.²¹

Masuunikuonasta valmistettuja katalyyttejä on hyödynnetty muun muassa erilaisissa hapetusreaktioissa. Esimerkiksi Kuwahara tutkimusryhmineen²⁰ valmisti masuunikuonapohjaisen katalyytin, jota käytettiin alkyloitujen aromaattisten yhdisteiden hapettamiseen. Masuunikuonasta valmistettiin niin sanottu LDH-yhdiste (engl. layered double hydroxide), joka on kiinteä anioninen savimineraali. LDH-yhdisteillä on rakenteessaan kaksi hydroksidikerrosta, joiden välissä on vesimolekyylien kerros ja tämän rakenteen vuoksi ne ovat hyviä katalyyttejä. Kuwaharan tutkimuksessa masuunikuonasta poistettiin ensin piidioksidi liuottamalla se 3 M suolahappoon, jonka jälkeen suodoksen pH-arvo säädettiin 11,5:een natriumhydroksidin avulla. Seoksen annettiin olla sekoituksessa 100 °C:ssa 18 tunnin ajan. Tämän jälkeen liuos suodatettiin, saostuma pestiin deionisoidulla vedellä ja kuivattiin 100 °C:ssa. Lopuksi katalyytistä poistettiin vesimolekyylit kuivaamalla sitä 200 °C:ssa 12 tunnin ajan. Aromaattisten yhdisteiden hapetusreaktiossa katalyytin aktiivisena aineena toimi masuunikuonasta peräisin oleva mangaani, jota oli katalyytissä 0,32 m-%. Katalyyttiä onnistuttiin käyttämään kolme peräkkäistä sykliä ennen kuin sen aktiivisuus heikkeni huomattavasti.

Mihailova tutkimusryhmineen²² puolestaan tutki autoklavoinnin vaikutusta masuunikuonakatalyytin aktiivisuuteen hiilimonoksidin hapettamisessa. Tutkimuksessa granuloitu masuunikuona liuotettiin ensin 10 M typpihappoliuokseen ja jaettiin sitten kahteen osaan. Toiseen osaan lisättiin ammoniakkia, kunnes saatiin neutraali pH (pH 6–7). Molemmat masuunikuonageelit autoklavoitiin 130 °C:ssa kuuden tunnin ajan, jonka jälkeen ne kuivattiin 90 °C:ssa. Lopuksi geelit kalsinoitiin joko 500, 700 tai 950 °C:ssa kahden tunnin ajan. Tutkimuksessa huomattiin, että autoklavointi muutti granuloidun masuunikuonan rakennetta huomattavasti; muun muassa masuunikuonan sisältämien mangaanin ja raudan määrä oli vähentynyt. Tutkimuksen tulokset osoittivat, että 500 °C:ssa kalsinoiduilla katalyyteillä (ilman ammoniakkia sekä ammoniakin kanssa) oli korkein aktiivisuus ja ne toimivat tehokkaimpina katalyytteinä hiilimonoksidin hapettamisessa. Vaikka niiden ominaispinta-alat erosivat toisistaan huomattavasti, niiden katalyyttinen aktiivisuus oli samaa luokkaa. 500 °C:ssa kalsinoidun katalyytin ominaispinta-alaksi mitattiin

150 m²/g, kun ammoniakkia ei ollut lisätty ja 90 m²/g, kun ammoniakkia lisättiin. Käsittelemättömän masuunikuonan ominaispinta-ala oli 7 m²/g. Autoklavointi siis kasvatti masuunikuonapohjaisen katalyytin ominaispinta-alaa, kun taas ammoniakin lisäys kasvatti katalyytin aktiivisten alueiden määrää ja paransi sen aktiivisuutta.

3.3 Lentotuhka

Lentotuhka (engl. fly ash) on kivihiilen polton yhteydessä syntyvä erittäin hienojakoinen sivutuote. Lentotuhkan lisäksi prosessissa muodostuu myös muun muassa pohjatuhkaa ja -kuonaa sekä savukaasuja. Kivihiilen poltossa syntyvästä jätteestä yli 70 % on lentotuhkaa.²³

Lentotuhkat ovat monimutkaisia epäorgaanisten ja orgaanisten yhdisteiden seoksia. Niiden rakenteesta on tunnistettu 188 eri mineraalia ja mineraaliryhmää, mikä tekee niiden karakterisoinnista haastavaa.²⁴ Kaikenlaisissa lentotuhkissa pääkomponentteina ovat kuitenkin SiO₂, Al₂O₃ ja CaO. Lentotuhkan kemiallinen koostumus riippuu käytetyn kivihiilen iästä ja sen maantieteellisestä alkuperästä. Esimerkiksi Intiassa louhitusta kivihiilestä saadaan lentotuhkaa, jossa on enemmän piidioksidia kuin lentotuhkassa, joka on tuotettu Yhdysvalloissa tai Kiinassa. Lentotuhkan partikkelikoko on 0,5–300 µm ja sen väri voi vaihdella oranssista punaiseen ja ruskeaan sekä valkoisesta keltaiseen. Väri riippuu lentotuhkassa olevasta raudan sekä palamattoman hiilen määrästä.²³

Lentotuhkaa muodostuu maailmassa vuosittain yli 300 miljardia tonnia ja suurin osa siitä muodostuu maissa, joissa kivihiiltä on käytettävissä paljon, kuten Kiinassa, Intiassa ja Yhdysvalloissa.^{25, 26} Vaikka lentotuhkaa käytetään jo jonkin verran esimerkiksi sementin valmistuksessa, teissä ja padoissa, täyttömaana sekä tiilien raaka-aineena, vain neljäsosa maailmassa syntyneestä lentotuhkasta hyödynnetään. Esimerkiksi vuonna 2015 Kiinassa lentotuhkasta hyödynnettiin 70 %, Intiassa 62 % ja Yhdysvalloissa vain 50 %.²⁵ Hyödyntämätön lentotuhka sijoitetaan yleensä kaatopaikoille, jossa se voi aiheuttaa haittaa ympäristölle, jos lentotuhkan sisältämät vaaralliset metallit, kuten elohopea, kadmium ja arseeni, pääsevät liukenemaan maaperään ja vesistöön.^{23,27}

Lisääntyvien ympäristöongelmien sekä kiertotalouden tärkeyden takia edellä mainittujen hyödyntämiskohteiden lisäksi on tutkittu lentotuhkan käyttämistä adsorbenttina orgaanisten yhdisteiden ja metallien, kuten arseenin, kalsiumin, kuparin, mangaanin, nikkelin ja raudan poistamisessa jätevedestä.²⁸ Lentotuhkan käyttämistä katalyyttisissä prosesseissa on myös tutkittu, mutta selvästi vähemmän kuin sen käyttämistä adsorbenttina. Tutkimuksissa²⁷⁻³⁰ on kuitenkin huomattu, että esikäsitelty lentotuhka voi toimia tehokkaana heterogeenisenä katalyyttinä sen sisältämien siirtymämetallien takia.

Lentotuhkan katalyyttisiä ominaisuuksia voidaan parantaa erilaisilla aktivointitavoilla, muun muassa happokäsittelyllä. Happokäsittelyssä lentotuhkan sisältämät emäksiset yhdisteet voivat neutraloitua ja siten rakenteeseen pääsee muodostumaan paljon huokosia ja uria. Nämä rakennemuutokset kasvattavat lentotuhkan ominaispinta-alaa ja paljastavat enemmän aktiivisia alueita rakenteesta.²⁷ Esimerkiksi Wang tutkimusryhmineen²⁸ käytti typpihapolla käsiteltyä lentotuhkaa katalyyttinä heterogeenisessä Fenton-tyyppisessä hapetusreaktiossa *p*-nitrofenolin hapettamisessa. Tutkimuksessa käytetty lentotuhka ensin pestiin tislatusella vedellä, jotta sen pH saatiin neutraaliksi ja tämän jälkeen kuivatun lentotuhkan annettiin olla sekoituksessa 1 M HNO₃:n kanssa neljän tunnin ajan. Valmis katalyytti suodatettiin vielä lopuksi ja kuivattiin ennen hapetuskokeita. Käytetyllä hapolla oli selvä vaikutus katalyytin toimivuuteen. Tutkimuksessa lentotuhkaa käsiteltiin typpihapon lisäksi myös suolahapolla, rikkihapolla sekä fosforihapolla. Näistä fosforihapolla käsitelty lentotuhkakatalyytti antoi heikoimman *p*-nitrofenolin poistoprosentin, 88 %, kun taas typpihapolla käsitelty lentotuhkakatalyytti poisti lähes 97 % *p*-nitrofenolista. Ero happojen välillä johtui todennäköisesti siitä, että fosforihappoliuoksessa H⁺-ionien konsentraatio oli huomattavasti pienempi kuin esimerkiksi rikki- tai typpihappoliuoksessa.²⁸ Typpihapolla käsiteltyä lentotuhkakatalyyttiä käytettiin 14 kertaa peräkkäin ja vasta kymmenennen syklin jälkeen oli havaittavissa katalyytin aktiivisuuden laskua.

Raudan lisäämisellä voidaan myös parantaa lentotuhkakatalyyttien aktiivisuutta. Dao tutkimusryhmineen²⁹ valmisti raudalla kyllästetyn lentotuhkakatalyytin Reactive blue 182 (RB182) väriaineen poistamiseksi vesiliuoksesta. Katalyytti valmistettiin impregnoimalla lentotuhkaan Fe(NO₃)₃ · 9 H₂O-vesiliuosta, jonka jälkeen katalyytti kalsinoitiin 400 °C:ssa neljän tunnin ajan. UV-Vis-spektrofotometrillä todettiin, että

jopa 93 % RB182-väriaineesta saatiin hajotettua valmistetulla lentotuhkakatalyytillä. Tutkimuksessa ei kuitenkaan mainittu mitään adsorption vaikutuksesta, joten sen vaikutusta ei voida täysin sulkea pois. Katalyyttiä käytettiin viiden syklin ajan, joiden välissä katalyytti erotettiin liuksesta suodattamalla ja kuivattiin ennen seuraavaa sykliä. Viidennen käyttökerran jälkeen katalyytin tehokkuus oli laskenut 82 %:iin. Myös toista väriainetta, kideviolettia (engl. crystal violet), on onnistuttu poistamaan jätevesistä lentotuhkakatalyytin avulla. Benjelloun tutkimusryhmineen ³⁰ käytti raudalla kyllästettyä lentotuhkaa katalyyttinä kidevioletin hapettamisessa. Pestyyn ja kuivattuun lentotuhkaan lisättiin FeCl₃-liuosta siten, että raudan määrä valmiissa katalyytissä oli 3 m-%. Liuoksesta haihdutettiin vesi pois ja katalyytti kalsinoitiin lopuksi 500 °C:ssa neljän tunnin ajan. Raudan määrällä oli vaikutusta katalyytin tehokkuuteen; kun raudan määrä oli alle 3-m%, oli kidevioletin poistoprosentti 31 % ja raudan määrän noustessa 3-m%:iin myös poistoprosentti nousi 77 %:iin.

3.4 Biohiili

Hiilipohjaisia materiaaleja, kuten aktiivihiihtä, hiilinanoputkia ja grafeenia on käytetty paljon katalyyttien tukiaineina. Näiden valmistus on kuitenkin kallista ja ne valmistetaan fossiilisista raaka-aineista, joten on yritetty löytää vaihtoehtoisia raaka-aineita tukiaineiden valmistukseen esimerkiksi teollisuuden kiinteistä jätteistä.³¹

Biohiiltä syntyy vähähappisessa pyrolyysissä, kun raaka-aineena on kasviperäistä biomassaa, esimerkiksi puuainesta, pähkinöiden tai hedelmien kuoria tai jyvien, kuten riisin kuoria. Katalyysireaktioihin tarkoitettujen biohiilitukiaineiden raaka-aineina on käytetty muun muassa pomelonkuoria³¹, viiniköynnöksiä ³², mantelinkuoria ³³ sekä erilaisia orgaanisia yhdisteitä sisältäviä teollisuuden jätteitä.^{34,55}

Biohiilimateriaaleilla on paljon hyviä ominaisuuksia, joiden vuoksi niitä voidaan käyttää heterogeenisessä katalyysissä. Ne ovat yleisesti käytettyihin jalometallikatalyytteihin verrattuna halpoja, stabiileja, uudelleenkäytettäviä sekä helposti regeneroitavia. Biohiili tulee kuitenkin aktivoida fysikaalisilla tai kemiallisilla tavoilla ennen sen käyttöä katalyyttinä, sillä käsittelemätön biohiili ei pysty toimimaan tehokkaana katalyyttinä tai katalyytin tukiaineena.³² Aktivoitu biohiili on

erinomainen katalyytin tukiaine sen hyvän sähkönjohtavuuden ja suuren huokoisuuden sekä pinta-alan takia.³¹ Biohiili voidaan aktivoida fysikaalisesti ja/tai kemiallisesti. Aktivoinnilla pyritään parantamaan materiaalin aktiivisuutta muuttamalla sen rakennetta, funktionaalisia ryhmiä sekä pinta-alaa ja huokostilavuutta.^{32,35} Fysikaalinen aktivointi voidaan tehdä esimerkiksi hiilidioksidilla ja kemiallinen aktivointi epäorgaanisilla hapoilla, emäksillä tai neutraaleilla suoloilla. Kemiallisia aktivointiyhdisteitä ovat muun muassa HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , KOH , ZnCl_2 ³⁵ ja NH_4OH .³³

Santos tutkimusryhmineen³² valmisti viiniköynnöksestä biohiilitukiaineita, jotka päällystettiin rutenium-, palladium- ja kultananopartikkeleilla ja aktivoitiin sekä hiilidioksidilla että sinkkikloridilla. Murskattuun biomassaan impregnoitiin sinkkikloridivesiliuosta siten, että liuoksen ja biomassan suhde oli 2:1. Tämän jälkeen biomassa kuivattiin täysin kuivaksi ja pyrolysoitiin hitaasti hiilidioksidili-makehässä 800 °C:ssa, jonka jälkeen se jäähdytettiin inertissä typpi-ilmakehässä. Sinkkikloridijäänteet poistettiin pesemällä valmista biohiiltä laimealla suolahapolla ja tislattulla vedellä, kunnes pH-arvosta saatiin neutraali. Rutenium ja palladium lisättiin impregnoimalla biohiileen rutenium(III)nitrosyylinitraattia sekä palladium(II)-asetaatin asetoniliuosta, kun taas kultakatalyytit valmistettiin kolloidisynteesin (engl. colloidal synthesis) avulla. Tetraklorokultahapon (HAuCl_4) vesiliuokseen lisättiin polyvinyylialkoholin (PVA) laimeaa vesiliuosta siten, että kullan ja PVA:n suhde oli 1:5. Kulta pelkistettiin lisäämällä seokseen nopeasti 0,1 M natriumboorihydridiä (NaBH_4). Näillä menetelmillä katalyytin metallipitoisuudeksi saatiin 2 m-% jokaisen jalometallin kohdalla.

Fysikaaliskemiallisella yhdistelmäaktivoinnilla Santoksen tutkimusryhmä onnistui kasvattamaan biohiilen ominaispinta-alaa 400 m²/g:sta 1060 m²/g:aan. Myös huokoskokoa saatiin kasvatettua yhdistelmäaktivoinnilla. Ei-aktivoidun biohiilen adsorptioisotermit olivat luokkaa I, jotka ovat tyypillisiä mikrohuukoille materiaaleille ja aktivoinnin jälkeen isotermit olivat luokkaa IV, joita puolestaan nähdään tavallisesti mesohuukoilla materiaaleilla. Huokoskoon kasvaminen johtui todennäköisesti siitä, että materiaaliin sitoutunut sinkkikloridi jätti jälkeensä rakoja, joista intensiivisen vesi- ja etanolipesun jälkeen muodostui suuria huokosia.³² Anfar tutkimusryhmineen³³ aktivoi tyypellä kyllästettyä mantelinkuorista valmistettua biohiilitukiainetta ammoniumhydroksidilla, jolloin ominaispinta-alaksi mitattiin

2054 m²/g ja huokostilavuudeksi 1,19 cm³/g. Tutkimuksessa biomassaan lisättiin ensin ammoniumhydroksidia suhteessa 1:2, jonka jälkeen se kuivattiin ja pyrolysoitiin typpi-ilmakehässä 300 °C:ssa kahden tunnin ajan ja 900 °C:ssa neljän tunnin ajan. Lopuksi katalyytti pestiin monta kertaa tislatulla vedellä ja etanolilla. Katalyyttiä käytettiin kolmen syklin verran, joiden välissä katalyytti pestiin tislatulla vedellä. Kolmannen syklin jälkeen katalyytin tehokkuus laski 98 %:sta 53 %:iin.

Kuten punaliejukatalyyttienkin kohdalla, myös biohiilipohjaisten katalyyttien aktiivisuuteen vaikuttaa lisätyn metallin määrä. Juhola tutkimusryhmineen³⁶ tutki biomassasta valmistetun raudalla aktivoidun biohiilikatalyytin toimivuutta bisfenoli A:n poistossa vesiliuoksesta. Tuloksista huomattiin, että ne katalyytit, jotka sisälsivät eniten rautaa, toimivat parhaiten ja saavuttivat jopa 100 %:n poistoprosentin.

Biohiileen voidaan myös liittää erilaisia funktionaalisia ryhmiä tai heteroatomeja, kuten happea, typpeä, rikkiä, booria tai fosforia, jotka parantavat katalyytin sähkönjohtavuutta ja hapettamiskykyä.^{33,35} Funktionaalisia ryhmiä voidaan liittää biohiileen joko impregnoimalla biohiili funktionaalisen ryhmän esiasteella biomassan pyrolyysin jälkeen tai päällystämällä biohiili yhdisteillä, joissa on haluttuja funktionaalisia ryhmiä. Se, millaisia funktionaalisia ryhmiä voidaan liittää biohiilen pinnalle, riippuu muun muassa pyrolyysin lämpötilasta sekä siinä olevasta hapen määrästä.³⁵ Esimerkiksi Nan Zhao tutkimusryhmineen³⁷ todisti, että pyrolyysilämpötila vaikuttaa biohiilen pinnalla olevien happea sisältävien funktionaalisten ryhmien määrään. 300 °C:ssa pyrolysoitu biohiili sisälsi enemmän hydroksyyli- ja karbonyyliryhmiä sekä toimi tehokkaampana katalyyttinä kromin poistamisessa vedestä kuin 700 °C:ssa pyrolysoitu biohiili.

Katalyytin pinnalle liitetyt happiryhmät, kuten karboksyyli-, karbonyyli- tai hydroksyyliiryhmät, voivat toimia elektronien vastaanottajina tai luovuttajina. Kun näitä ryhmiä on paljon hiilen pinnalla, voivat ne toimia nukleofiileinä tai elektrofiileinä erilaisissa reaktioissa, esimerkiksi hapetusreaktioissa.³⁵ Typen lisäämisen on havaittu parantavan muun muassa orgaanisten väriaineiden, kuten Oranssi-G:n, hajottamista hapetusreaktioissa, jossa persulfaatti toimii hapettimena. Elektronegatiivinen typpi vetää puoleensa elektroneja viereisiltä hiiliatomeilta, jolloin syntyy erittäin vahvoja ja elektronirikkaita aktiivisia alueita. Muodostuneet alueet

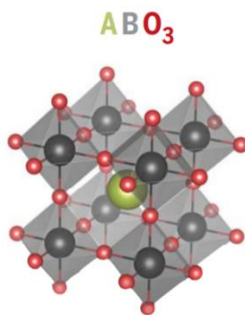
reagoivat hapettimen kanssa, jolloin syntyy reaktiivisia singlettihappimolekyyliä ($^1\text{O}_2$). Nämä molekyylit reagoivat erityisen helposti sp^2 -hybridisoituneiden hiilien kanssa, mikä johtaa tehokkaaseen väriainemolekyylien hajoamiseen.³³

3.5 Alkaliaktivoidut materiaalit

Alkaliaktivoidut materiaalit ovat amorfisia alumiinisilikaattiyhdisteitä, joita voidaan valmistaa suhteellisen alhaisessa lämpötilassa ja, joiden raaka-aineina ovat kiinteät piitä ja alumiinia sisältävät yhdisteet sekä konsentroitunut alkaliliuos.³⁸ Yleisimmin käytetyt alkaliaktivointiliuokset ovat muotoa MOH ja $\text{M}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2$, missä M on joko natrium- tai kaliumioni. Paljon kalsiumia sisältäviä yhdisteitä, kuten masuunikuonaa, on mahdollista aktivoida myös natriumkarbonaatilla tai -sulfaatilla.³⁹ Alkaliaktivoitujen materiaalien raaka-aineina käytetään yleensä teollisuuden sivutuotteita tai muita halpoja ja helposti saatavilla olevia materiaaleja, esimerkiksi erilaisia lentotuhkia, masuunikuonaa, kalsinoitua savea, punaliejua sekä vedenkäsittelyssä syntyviä savirikkaita liejuja.^{38,39}

Alkaliaktivoituja materiaaleja voidaan käyttää katalyytteinä tai katalyyttien tukiaineina, sillä niillä on suuri ominaispinta-ala ja ne ovat sekä kemiallisesti että mekaanisesti erittäin kestäviä. Alkaliaktivoituihin materiaaleihin voidaan myös lisätä metalleja, jotka parantavat niiden katalyyttistä aktiivisuutta. Metalli voidaan lisätä sekoittamalla metallisuola tai -nanopartikkelit suoraan raaka-aineiden ja alkaliliuoksen seokseen tai käyttämällä ioninvaihto- tai impregnointimenetelmää. Joissain raaka-aineissa, kuten lentotuhkassa, voi olla jo valmiiksi tarpeeksi aktiivista metallia, jolloin siitä voidaan valmistaa katalyyttisesti aktiivinen materiaali ilman ylimääräistä metallin lisäystä.⁴⁰

Muun muassa lentotuhkaa on käytetty katalyytin tukiaineena olevan alkaliaktivoidun materiaalin raaka-aineena. Bedon tutkimusryhmineen⁴¹ valmisti metaanin hapetukseen tukiaineen, joka päällystettiin aktiivisella $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ga}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$ (LSGF)-perovskiitilla. Perovskiitit ovat mineraaleja, joilla on kiderakenne ABX_3 , missä A ja B ovat kationeja ja X on anioni, yleensä happi (kuva 4).⁴²



Kuva 4. Perovskiitin yleinen kiderakenne.⁴²

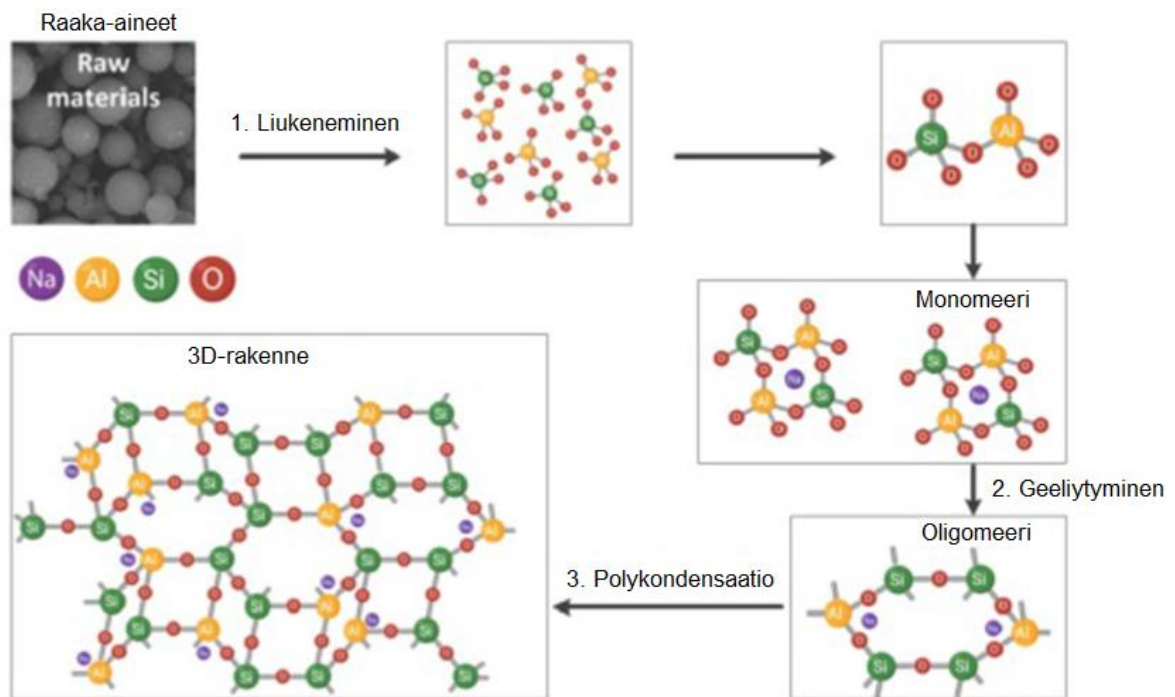
Tutkimuksessa lentotuhka aktivoitiin huoneenlämmössä natriumhydroksidin ja natriumsilikaatin seoksella ($\text{SiO}_2\text{:Na}_2\text{O} = 2,07$). Seokseen lisättiin myös alumiinisilikaattia 40-m%, jotta alkaliaktivoitun materiaalin lämmönkestävyyttä saatiin kasvatettua. Materiaali kovetettiin huoneenlämmössä sylinterin muotoisessa muotissa suljetun muovipussin sisällä 24 tunnin ajan, jonka jälkeen muotti poistettiin ja materiaalin annettiin kovettua muovipussissa 27 päivää. LSGF-perovskitti valmistettiin suoraan kovettuneen alkaliaktivoitun materiaalin pinnalle kiinteäpolttosynteesillä (engl. solid combustion synthesis) ja lopuksi päällystetty materiaali kalsinoitiin $900\text{ }^\circ\text{C}$:ssa kuuden tunnin ajan. Tutkimuksessa alkaliaktivoitulla materiaalilla saatiin 75 % metaanista hapetettua $800\text{ }^\circ\text{C}$:n reaktiolämpötilassa.

Lentotuhkapohjaista alkaliaktivoitua katalyyttiä on käytetty myös hapettavassa rikinpoistossa polttoöljystä. Kumari tutkimusryhmineen⁴³ valmisti katalyytin, jota käytettiin dibentsotiofeenin hapettamiseen. Katalyytin alkaliaktivoitiluuos oli valmistettu kvartsista ja natriumkarbonaatista. Lentotuhkapohjaista materiaalia kovetettiin $80\text{ }^\circ\text{C}$:ssa kuuden tunnin ajan, jonka jälkeen se siirrettiin $40\text{ }^\circ\text{C}$:een ja annettiin kovettua yön yli. Tämän jälkeen materiaali murskattiin ja jauhettiin sekä annettiin reagoida 0,1 M natriumhydroksidin kanssa 30 minuuttia $65\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Seuraavaksi se pestiin runsaalla määrällä tislattua vettä, kuivattiin $120\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja kalsinoitiin $550\text{ }^\circ\text{C}$:ssa kahden tunnin ajan. Kalsinoinnin jälkeen alkaliaktivoitu materiaali siirrettiin 0,1 M ammoniumkloridiliuokseen ja annettiin reaktion käydä 12 tuntia huoneenlämpötilassa. Tämän jälkeen se pestiin jälleen tislatulla vedellä, kuivattiin $40\text{ }^\circ\text{C}$:ssa ja kalsinoitiin uudelleen $550\text{ }^\circ\text{C}$:ssa 15 minuutin ajan. Lopuksi

materiaaliin vielä impregnoitiin 1 M rikkihappoa ja sitä kuivattiin uunissa 12 tunnin ajan, jonka jälkeen se kalsinoitiin 650 °C:ssa neljän tunnin ajan. Tällä katalyytillä saatiin hapetettua dibentsotiofeeniä jopa 84 %:sesti. Katalyytin tehokkuutta paransi sen suurikokoiset huokokset sekä lukuisat happamat aktiiviset alueet, jotka saatiin muodostettua rikkihappokäsittelyllä. Katalyyttiä pystyttiin käyttämään kolmen syklin ajan, jonka jälkeen sen aktiivisuus laski huomattavasti. Sykliä välissä katalyytti pestiin N-metyylipyrrolidonilla (NMP).

Geopolymeerit ovat alkaliaktivoitujen materiaalien yksi alalaji. Ne ovat epäorgaanisia amorfisia polymeerejä, joilla on pieni kalsiumpitoisuus, erinomainen kemiallinen ja mekaaninen kestävyys sekä korkea kationinvaihtokapasiteetti.⁴⁴ Kationinvaihtokapasiteetilla mitataan pinnan negatiivisesti varautuneiden alueiden määrää, jotka auttavat kiinnittämään positiivisia ioneja, kuten natriumia, kaliumia, kalsiumia, magnesiumia sekä sinkkiä geopolymeerin pinnalle.⁴⁵

Geopolymeerejä voidaan valmistaa alkaliaktivoitulla alumiinisilikaattien polykondensaatioreaktiolla. Niiden valmistaminen on yksinkertaista ja ympäristöystävällistä, eikä valmistuksessa käytetä myrkyllisiä kemikaaleja. Geopolymeerien valmistamiseen tarvitaan vain piin ja alumiinin lähde sekä alkaliaktivointiliuos, eikä siinä synny juuri ollenkaan kasvihuonekaasuja (CO_2 , NO_x , SO_2).⁴⁶ Geopolymeerien valmistuksessa on kolme päävaihetta: liukeneminen, geelityminen ja polykondensatio (kuva 5). Reaktiosarja alkaa alumiinisilikaattien 1) liukenemisella, joka tapahtuu alkaliliuoksen hydrolyysin vuoksi. Tällöin muodostuu kahta erilaista tetraedristä monomeeria; aluminaattia (AlO_4) ja silikaattia (SiO_4). Nämä monomeerit liittyvät toisiinsa happiatomien avulla, jolloin muodostuu Si-O-Al-O-polymeerisidoksia ja syntyy monimutkainen seos, jossa on silikaatteja, aluminaatteja sekä alumiinisilikaatteja. Tämä ylikylläinen liuos 2) geelii ja veden poistuessa geelistä 3) muodostuu amorfinen geopolymeeri.⁴⁷



Kuva 5. Yksinkertaistettu malli geopolymeerin amorfisen rakenteen muodostumisesta.⁴⁷

Geopolymeerien kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin vaikuttaa keskeisesti käytetyn alkaliaktivointiliuoksen sisältämät ionit. Yleensä käytetään natrium- ja kaliumhydroksidin sekä natrium- ja kaliumsilikaatin seoksia. Koska kaliumioni on suurempi kuin natriumioni, on sen vaikeampi päästä geopolymeerin huokosten sisään ja suurin osa reaktioista tapahtuukin tällöin rakenteen pinnalla. Vaikka tästä seuraa geopolymeerin nopea kovettuminen, voi rakenteeseen muodostua paljon halkeamia ja geopolymeerin huokoisuus jää vähäiseksi. Natriumionien kanssa vastaavassa reaktiossa geopolymeeristä tulee kovempi ja siinä on vähemmän halkeamia.^{46,47} Alkaliaktivointiliuoksen väkevyys vaikuttaa myös geopolymeerien rakenteeseen. Jos aktivointiliuos on liian laimea, siinä on vähemmän OH⁻-ioneja eivätkä alumiinisilikaatit liukene. Liian väkevä alkaliaktivointiliuos taas johtaa geopolymeerin mekaanisten ominaisuuksien huononemiseen, kun liuoksen suolat kerääntyvät geopolymeerin pinnalle ja reagoivat ilman hiilidioksidin kanssa muodostaen pinnalle karbonaattikerroksen.⁴⁷ Karbonaatin muodostuminen voi

etenkin lentotuhkapohjaisissa geopolymeereissä aiheuttaa rakenteen haurastumista.⁴⁸

Myös geopolymeerin kovettamislämpötilalla sekä -ajalla on merkitystä sen ominaisuuksiin. Kun lämpötilaa kasvatetaan, geopolymeerin puristus- ja vetokestävyys sekä elastisuus kasvavat, mutta vain tiettyyn lämpötilaan saakka. Geopolymeerien kovettamiseen sopiva lämpötila on yleensä 40–75 °C.^{47, 49} Geopolymeerin kovettamisajan täytyy olla tarpeeksi pitkä, jotta polymerisoitumisreaktio tapahtuu. Toisaalta, jos geopolymeeriä kovetetaan liian kauan uunissa, sen rakenne voi haurastua ja mennä rikki. Huoneenlämpötilassa geopolymeeriä voidaan kuivattaa 7–28 päivää ilman rakenteen haurastumista.⁴⁷

Geopolymeerien on osoitettu toimivan erinomaisina katalyyttien tukiaineina. Niiden mekaaninen kestävyys ja lämmönkestävyys sekä huokoisuus ja suuri ominaispinta-ala tekevät niistä hyviä tukiaineita. Geopolymeerien katalyyttiseen aktiivisuuteen vaikuttaa alumiinisilikaatin lähde ja sen kemiallinen koostumus, partikkelikoko sekä raaka-aineen sisältämän piin ja alumiinin suhde. Katalyyttistä aktiivisuutta voidaan myös parantaa korvaamalla joitain geopolymeerin sisältämiä kationeja (Na^+ , K^+ tai Ca^{2+}) siirtymämetalleilla. Metallit voidaan liittää geopolymeeriin impregnoimalla, ioninvaihtomenetelmällä tai peittämällä geopolymeerin pinta metalliseoksella.⁴⁷

Yksi käytetyimmistä geopolymeerien raaka-aineista on metakaoliini. Se on kaoliniittimineraalin kalsinoinnissa (600–800 °C) muodostuva kiinteä yhdiste. Kalsinoinnin aikana mineraalista ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) poistuu vesi ja sen rakenne luhistuu, jolloin muodostuu amorfinen alumiinisilikaattiyhdiste ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$), metakaoliini.⁵⁰ Metakaoliinista valmistetuissa geopolymeereissä on korkea pii-dioksidipitoisuus, paljon metallioksideja, kuten Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , K_2O , CaO ja Na_2O ja niissä on yleensä vähemmän epäpuhtauksia kuin muissa alumiinisilikaattimateriaaleissa, kuten lentotuhkassa. Nämä ominaisuudet tekevät metakaoliinista erityisen hyvän geopolymeerien raaka-aineen. Mitä korkeampi piidioksidipitoisuus geopolymeerissä on, sitä suurempi on sen huokostiheys. Suuri huokostiheys puolestaan on suoraan verrannollinen geopolymeerin katalyyttiseen aktiivisuuteen.^{46,47} Metakaoliinista valmistetuilla geopolymeereillä on lisäksi pieni partikkelikoko sekä suuri ominaispinta-ala.⁴⁷

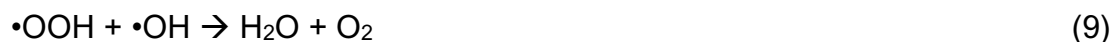
Metakaoliinipohjaisia geopolymeerejä on käytetty katalyyttien tukiaineina erilaisissa hapetusreaktioissa. Seelam tutkimusryhmineen⁵¹ valmisti metakaoliinipohjaisen geopolymeerin katalyytin tukiaineeksi dikloorimetaanin hapettamiseen. Geopolymeerin alkaliaktivointiliuoksena käytettiin natriumsilikaatin, -hydroksidin sekä veden seosta. Geopolymeeriä kovetettiin 40 °C:ssa suljetussa muovipussissa yhden vuorokauden ajan, jonka jälkeen kovettamista jatkettiin huoneenlämpötilassa seitsemän vuorokauden ajan. Tämän jälkeen geopolymeeri murskattiin ja jauhemainen geopolymeeri aktivoitiin eri väkevyisillä suolahappoliuoksilla 60 °C:ssa 48 tunnin ajan. Eri seosten pH säädettiin tämän jälkeen arvoon 8–9 ja geopolymeerit pestiin deionisoidulla vedellä ja kuivattiin uunissa. Lopuksi geopolymeerit kalsinoitiin 600 °C:ssa 1,5 tunnin ajan. 2 M ja 3 M suolahappoliuoksilla geopolymeerin ominaispinta-alaksi saatiin jopa 500 m²/g, mutta parempi katalyyttinen aktiivisuus saavutettiin laimeammilla happoliuoksilla. 1 M suolahappoliuoksella aktivoidulla geopolymeerillä saatiin jopa 90 % dikloorimetaanista hapetettua 550 °C:ssa. Hapetustuotteina muodostui vetykloridia, hiilimonoksidia sekä pieni määrä hiilidioksidia.

Muños tutkimusryhmineen⁵² puolestaan hapetti difenyylisulfidia sulfoksidiksi ja/tai sulfoniksi metakaoliinipohjaisen katalyytin tukiaineen sekä vetyperoksidin avulla. Tukiaineeseen impregnoitiin molybdeeniliuoksia $((\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O})$ ja $(\text{NH}_4)_3[\text{XMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, missä $\text{X(III)} = \text{Al, Co}$), joiden avulla katalyytin aktiivisuutta saatiin kasvatettua. Katalyyttiä käytettiin kolmen syklin ajan ja jokaisen syklin välissä se huuhdeltiin asetonitriliiliuoksella ja kuivattiin 80 °C:ssa. Katalyytillä onnistuttiin selektiivisesti hapettamaan difenyylisulfidia jopa 100 %:sesti difenyylisulfoksidiksi sekä -sulfoniksi yhdessä tunnissa.

4. KATALYTTINEN MÄRKÄPEROKSIDIHAPETUS

Niin kutsutut kehittyneet hapetusprosessit (engl. advanced oxidation process, AOP) ovat reaktioita, joissa muodostuu happea sisältäviä radikaaleja. Näiden radikaalien avulla voidaan hajottaa täydellisesti monia orgaanisia yhdisteitä ilman, että sivuaineina muodostuu myrkyllisiä yhdisteitä. Reaktioilla voidaan lisäksi hapettaa yhdisteitä suhteellisen pienellä määrällä hapetinta ja lähtöaineita.⁵³ Kehittyneissä hapetusprosesseissa on aina reaktiivinen molekyyli, joka toimii hapettimena. Reaktiivisia aineita voivat olla esimerkiksi hydroksyyli- ($\bullet\text{OH}$), sulfaatti- ($\bullet\text{SO}_4^-$) ja/tai superoksidiradikaalit ($\bullet\text{O}_2^-$).³³ Reaktiiviset aineet muodostuvat muun muassa vetyperoksidista, persulfaatista ja peroksimonosulfaatista, joista vetyperoksidi on käytetyin, sillä sen sivutuotteena muodostuu vain vettä.⁴⁷

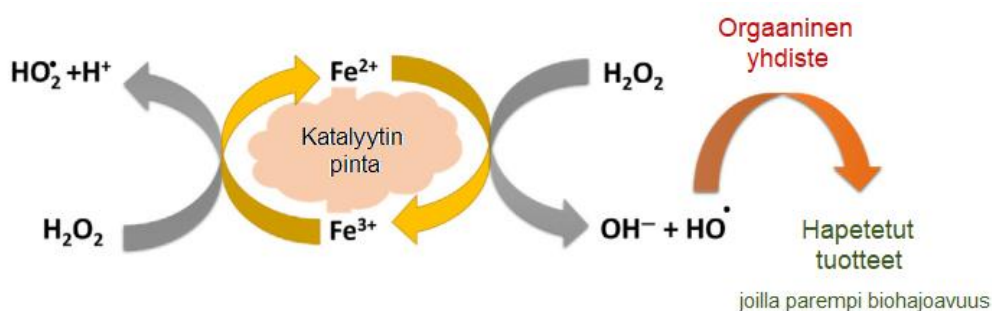
Ehkä tunnetuin kehittynyt hapetusreaktio on homogeeninen Fenton-hapetus, jossa ferroioni (Fe^{2+}) hapettuu vetyperoksidin avulla ferri-ioniksi (Fe^{3+}) muodostaen samalla erittäin reaktiivisen hydroksyyli- $\bullet\text{OH}$ (yhtälö 6). Se voi reagoida uudelleen vetyperoksidin kanssa muodostaen hydroperoksidiradikaalin ($\bullet\text{OOH}$) (yhtälö 7). Hydroperoksidiradikaalit ovat voimakkaita hapettimia ja ne voivat reagoida vetyperoksidin, hydroksiradikaalien sekä ferri-ionien kanssa muodostaen happea (yhtälöt 8, 9 ja 10).^{28,54} Fenton-hapetuksessa tapahtuvia reaktioita voidaan kuvata alla olevien yhtälöiden 6–10 mukaisesti.⁵⁴



Homogeeninen Fenton-hapetus on erittäin tehokas orgaanisten yhdisteiden hajottamisessa, mutta siinä on myös huonoja puolia. Reaktio on tehokas vain

alhaisessa pH-arvossa (2–4), joten prosessi vaatii paljon happoa pH:n säätämiseen sekä emästä lopputuotteen neutraloimiseen ja käytetyn rautasuolan erottaminen liuoksesta on haastavaa, mikä rajoittaa sen uudelleenkäyttöä.⁵³

Katalyyttisessä märkäperoksidihapetuksessa vetyperoksidimolekyylit hajoavat katalyyttimetallin, yleensä kuparin tai raudan, vaikutuksesta muodostaen erittäin reaktiivisia hydroksyyli-radikaaleja, jotka voivat hajottaa orgaanisia yhdisteitä muun muassa teollisuuden jätevesistä (kuva 6).³⁶ Menetelmällä on onnistuttu hajottamaan monia orgaanisia yhdisteitä, kuten fenolia ja karboksyylihappoja sekä synteettisiä väriaineita^{30,36} sekä poistamaan jätevesistä *p*-nitrofenolia²⁸ ja trikloroetyleenä (TCE).⁵⁵ Katalyyttistä märkäperoksidihapetusta kutsutaan myös heterogeeniseksi Fenton-hapetukseksi.



Kuva 6. Katalyyttisen märkäperoksidihapetuksen/heterogeenisen Fenton-hapetuksen toimintakaavio orgaanisten yhdisteiden hapetuksessa.⁵³

Katalyyttisessä märkäperoksidihapetuksessa katalyyttinä on kiinteä veteen liukenematon yhdiste. Verrattuna homogeeniseen Fenton-hapetukseen, etuina heterogeenisessä prosessissa on katalyytin helpompi talteenotto ja uudelleenkäyttäminen sekä sen toiminta laajemmalla pH-alueella. Katalyytin käyttö märkäperoksidihapetuksessa nopeuttaa hydroksyyli-radikaalien muodostumista ja sitä kautta myös orgaanisten yhdisteiden hajottamista. Käytetyn katalyytin tulee olla erittäin stabiili ja aktiivinen.⁵³

Katalyyttisen märkäperoksidihapetuksen tehokkuuteen vaikuttaa merkittävästi seoksen alku-pH, lämpötila sekä käytetyn vetyperoksidin ja katalyytin määrä sekä katalyytin sisältämän aktiivisen metallin määrä. Liuoksen pH-arvo vaikuttaa suoraan

katalyytin tehokkuuteen sekä raudan liukenemiseen katalyytistä tai sen tukiaineesta. Raudan liukeneminen puolestaan on verrannollinen katalyytin stabiilisuuteen ja sen uudelleenkäyttöön.⁵³ Benjelloun tutkimusryhmineen³⁰ todisti, että lentotuhkapohjaisen katalyytin tehokkuus katalyyttisessä märkäperoksidihapetuksessa oli korkeimmillaan emäksisissä olosuhteissa. Tutkimuksessa valmistettiin 3 m-% rautaa sisältävä katalyytti, jota käytettiin kidevioletin poistamiseen malliliuoksesta katalyyttisen märkäperoksidihapetuksen avulla. Kideviolettiliuosta hapetettiin 0,78 M vetyperoksidilla 60 minuutin ajan 30 °C:n lämpötilassa ja jo 30 minuutin kohdalla saavutettiin 96 %:n poisto. Tutkimuksessa huomattiin, että pH-arvoa nostaessa myös lentotuhkakatalyytin aktiivisuus nousi. pH-arvon ollessa 5, kidevioletin poistoprosentiksi saatiin 62 % ja, kun pH nostettiin arvoon 11, poistoprosentti oli lopulta 99 %.

Orgaaniset yhdisteet hajoavat yleensä nopeammin katalyyttisellä märkäperoksidihapetuksella, kun lämpötila on 25–80 °C, sillä korkeammassa lämpötilassa muodostuu enemmän reaktiivisia hydroksyyli-radikaaleja. Toisaalta, jos lämpötila on liian korkea, vetyperoksidi hajoaa inaktiivisiksi yhdisteiksi (O_2 , H_2O), hydroksyyli-radikaalien määrä laskee ja reaktio vaatii enemmän vetyperoksidia. Vetyperoksidia ei saa kuitenkaan olla liikaa, sillä jos hydroksyyli-radikaaleja muodostuu liian paljon, ne voivat reagoida vetyperoksidimolekyylien kanssa muodostaen jälleen inaktiivisia vesi- ja happimolekyyliä.⁵³ Benjelloun tutkimuksessa³⁰ lentotuhkapohjaisen katalyytin aktiivisuuteen vaikutti keskeisesti reaktion lämpötila. Kidevioletin poistoprosenteissa oli selkeä ero ensimmäisten 15 minuutin aikana, kun lämpötilaa nostettiin 20 °C:sta 30 °C:een (42 % → 78 %).

Katalyytin pitoisuus on suoraan verrannollinen reaktiossa saatavilla oleviin aktiivisiin alueisiin. Katalyytin määrää kasvattamalla voidaan yleensä nopeuttaa ja parantaa reaktion katalyyttistä tehokkuutta, mutta katalyyttisessä märkäperoksidihapetuksessa suuri katalyytin määrä voi johtaa liian nopeaan vetyperoksidimolekyylien hajoamiseen. Tällöin riskinä on, että muodostuu enemmän vesi- ja happimolekyyliä kuin reaktiivisia hydroksyyli-radikaaleja.⁵³

Myös katalyytin sisältämän aktiivisen metallin määrä vaikuttaa katalyytin aktiivisuuteen. Esimerkiksi Juhola tutkimusryhmineen³⁶ tutki raudan määrän vaikutusta biohiilipohjaisen katalyytin tehokkuuteen bisfenoli A:n poistamisessa

vesiliuoksesta. Katalyyttiin lisättiin 2,5; 5 ja 33-m% rautaa, joista parhaimmaksi osoittautui katalyytti, jossa oli 5-m% rautaa. Bisfenoli A-liuosta hapetettiin 0,15 m-% vetyperoksidilla 50 °C:n lämpötilassa kolmen tunnin ajan, jonka jälkeen jopa 83 % bisfenoli A:sta ja 64 % orgaanisesta hiilestä (engl. total organic carbon, TOC) saatiin poistettua katalyyttisessä reaktiossa.

Katalyytit voivat toimia tehokkaasti myös ilman erillistä metallin lisäystä. Esimerkiksi käsittelemätön lentotuhka sisältää tarpeeksi rautaa toimiakseen katalyyttinä heterogeenisissä Fenton-hapetusreaktioissa. Wang tutkimusryhmineen²⁷ valmisti lentotuhkakatalyytin ja käytti sitä Fenton-tyylisessä *p*-nitrofenolin hapetusreaktiossa, jossa *p*-nitrofenolia hapetettiin 60 minuutin ajan vetyperoksidilla. Reaktiossa käytetyn katalyytin määrä oli 2 g/l. Hapetusreaktiossa lentotuhkan sisältämä rauta reagoi vetyperoksidin kanssa, jolloin muodostui epästabiili rautakompleksi, $\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}$. Kompleksin hajotessa vapautunut rautaioni toimi heterogeenisenä katalyyttinä. Katalyytin pinnalle muodostuneet hydroksyyli- radikaalit hapettivat pinnalle adsorboituneet *p*-nitrofenolimolekyylit jopa 64 %:n tehokkuudella. Hapetustuotteina muodostui hydrokinonia ja 4-nitrokatekolia.

Kehittyneet hapetusprosessit perustuvat erittäin reaktiivisten hydroksyyli- radikaalien hapetusreaktioihin. Hydroksyyli- radikaaleja muodostuu homogeenisessä Fenton-hapetuksessa, kun ferroioni hapettuu ferri-ioniksi ja heterogeenisessä Fenton-hapetuksessa, kun vetyperoksidimolekyylit hajoavat katalyyttimetallin vaikutuksesta. Näiden prosessien avulla on onnistuttu poistamaan jätevesistä muun muassa haitallisia orgaanisia yhdisteitä, kuten *p*-nitrofenolia ja trikloroetyleenä sekä synteettisiä väriaineita.

5. YHTEENVETO

Tässä kirjallisuustutkielmassa tutustuttiin viimeisen viiden vuoden aikana (2015–2020) julkaistuihin tutkimuksiin, joissa teollisuuden sivuvirtoja oli hyödynnetty katalyyttien valmistusmateriaaleina. Tutkimusten tulokset osoittivat, että potentiaalisia katalyyttien raaka-aineita voivat olla materiaalit, jotka sisältävät tarpeeksi rautaa, piitä, alumiinia tai niiden oksideja. Näitä materiaaleja ovat muun muassa punalieju, masuunikuona, lentotuhkat sekä alkaliaktivoituneet materiaalit.

Punaliejun, masuunikuonan sekä lentotuhkien sisältämät siirtymämetallit toimivat heterogeenisten katalyyttien aktiivisina alueina ja niiden avulla nämä materiaalit voivat toimia katalyytteinä. Biohiilen, alkaliaktivoitujen materiaalien sekä geopolymeerien suuri ominaispinta-ala puolestaan tekee niistä erinomaisia katalyyttien tukiaineita. Aina nämä sivuvirrat eivät kuitenkaan sovellu sellaisenaan katalyyteiksi, vaan ne täytyy aktivoida jollain tavalla ennen käyttöä. Esimerkiksi katalyyttistä aktiivisuutta voidaan parantaa lisäämällä materiaaliin metallia, kuten rautaa tai kuparia, ja tukiaineen ominaispinta-alaa voidaan kasvattaa happokäsittelyllä ja/tai kalsinoinnilla.

Tulevaisuudessa katalyyttien valmistusprosessien suunnittelussa tullaan keskittymään entistä enemmän ympäristöystävällisiin ja kestäviin prosesseihin, joissa hyödynnetään teollisuudesta saatavia sivutuotteita tai jätteitä. Tässä työssä käsiteltyjen tutkimusten perusteella voidaan sanoa, että edistystä on tapahtunut, mutta vielä on tehtävä muutoksia kiertotaluspohjaisten katalyyttien suunnittelussa ja valmistuksessa, jotta voitaisiin vähentää kaupallisten jalometallikatalyyttien käyttöä. Katalyyttien valmistusprosesseja tulee parantaa siten, ettei tarvitsisi käyttää suuria määriä liuottimia tai korkeita reaktiolämpötiloja ja -paineita. Näistä huolimatta tällä hetkellä hyödyntämättömäksi jääneiden jätteiden tai sivuvirtojen käyttäminen on jo suuri askel kohti vihreämpää ja kestävämpää tulevaisuutta.

6. LÄHTEET

1. Atkins, P. W., Overton T. L., Rourke, J. P., Weller, M. T. & Armstrong, F. A., *Shriver and Atkins' Inorganic chemistry*, 5th ed., Oxford University Press, Great Britain, **2010**, 690–720.
2. Védrine, J. C., Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour, *Appl. Catal. A. Gen.*, **2014**, 474, 40–50.
3. Bartholomew, C. H. & Farrauto, R. J. *Fundamentals of industrial catalytic processes*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2006**, 12–178, 821–845.
4. Somorjai, G. A. & Li, Y. *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2010**.
5. Chaudhari, R. V., teoksessa: *Industrial catalytic processes for fine and specialty chemicals*, toimittaja Joshi, S. & Ranade, V., Elsevier, Fedor, J., **2016**, 17–38.
6. Unnikrishnan, P. & Srinivas, D. teoksessa: *Industrial catalytic processes for fine and specialty chemicals*, toimittaja Joshi, S. & Ranade, V., Elsevier, Fedor, J., **2016**, 41–116.
7. Keav, S., Martin, A., Barbier Jr., J. & Duprez, D., Deactivation and reactivation of noble metal catalysts tested in the catalytic wet air oxidation of phenol, *Catal. Today*, **2010**, 151, 143–147.
8. Atkins, P. & de Paula, J. *Atkins' Physical chemistry*, 10th ed., Oxford University Press, Great Britain, **2014**, 955–958.
9. Wang, J., Zhu, W., Yang, S., Wang, W. & Zhou, Y., Catalytic wet air oxidation of phenol with pelletized ruthenium catalysts, *Appl. Catal. B.*, **2008**, 78, 30–37.
10. Pham, T. H., Removal of volatile organic compounds using pulsed dielectric barrier discharge plasma combined to catalysts, **2014** (Väitöskirja, Orléansin yliopisto, Ranska).
11. Anne Marie Helmenstine, *Disproportionation Definition in Chemistry* <https://www.thoughtco.com/definition-of-disproportionation-605037> (viitattu 6.1.2021).
12. Bennett, J. A., Wilson, K. & Lee, A. F., Catalytic applications of waste derived materials, *J. Mater. Chem. A.*, **2016**, 4, 3617–3637.
13. Joseph, C. G., Taufiq-Yap, Y. H., Krshnan V. & Puma G. L., Application of modified red mud in environmentally-benign applications: A review paper, *Environ. Eng. Res.*, **2020**, 25(6), 795–806.
14. Shim, W. G., Nah, J. W., Jung, H.-Y., Park, Y.-K., Jung, S. C. & Kim, S. C., Recycling of red mud as a catalyst for complete oxidation of benzene, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2018**, 60, 259–267.
15. Power, G., Gräfe, M. & Klauber, C., Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices, *Hydrometallurgy*, **2011**, 108(33).

-
16. Sushil, S. & Batra, V. S., Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review, *Appl. Catal. B.*, **2007**, 64–77.
17. Mishra, S., Bal, R. & Dey, R. K. Heterogeneous recyclable copper oxide supported on activated red mud as an efficient and stable catalyst for the one pot hydroxylation of benzene to phenol, *Mol. Catal.*, **2021**, 499, 111310.
18. Nguyen, T. T. V., Nguyen, T., Nguyen, P. A., Pham, T. T. P., Mai, T. P., Truong, Q. D. & Ha, H. K. P. Mn-doped material synthesized from red mud and rice husk ash as a highly active catalyst for the oxidation of carbon monoxide and *p*-xylene, *New J. Chem.*, **2020**, 44, 20241–20252.
19. Das, B., Prakash, S., Reddy, P. S. R., & Misra, V. N., An overview of utilization of slag and sludge from steel industries, *Resour. Conserv. Recy.*, **2007**, 50, 40–57.
20. Kuwahara, Y. & Yamashita, H., Synthesis of Ca-based layered double hydroxide from blast furnace slag and its catalytic applications, *ISIJ Int.*, **2015**, 55, 1531–1537.
21. Päällystealan neuvottelukunta PANK, *Terästeollisuuden kuonat ja niiden käyttö erityisesti tiepäällysteissä*, Tie- ja vesirakennushallitus, Suomi, **1982**, 4–7.
22. Mihailova, I. K., Radoykova, T. H., Ivanov, G. M., Vassileva, P. V. & Mehandjiev, D. R., Blast furnace slag based materials for catalytic applications, *Comptes Rendus de l'Académie Bulg. des Sci.*, **2015**, 68(5), 595–600.
23. Bhatt, A., Priyadarshini, S., Mohanakrishnan, A. A., Abri, A., Sattler, M. & Techapaphawit, S., Physical, chemical, and geotechnical properties of coal fly ash: A global review, *Case Stud. Constr. Mater.*, **2019**, 11, e00263.
24. Vassilev, S. V. & Vassileva, C. G., A new approach for the classification of coal fly ashes based on their origin, composition, properties, and behaviour, *Fuel*, **2007**, 86, 1490–1512.
25. Yao, Z. T., Ji, X. S., Sarker, P. K., Tang, J. H., Ge, L. Q., Xia, M. S. & Xi, Y. Q., A comprehensive review on the applications of coal fly ash, *Earth Sci. Rev.*, **2015**, 141, 105–121.
26. Ciccu, R., Ghiani, M., Serici, A., Peretti, R., Zucca, A., Orsenigo, L. G. & Quattroni, G., The Italian approach to the problem of fly ash, **1999** (International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper #84).
27. Wang, N., Chen, J., Zhao, Q. & Xu, H., Study on preparation conditions of coal fly ash catalyst and catalytic mechanism in a heterogeneous Fenton-like process, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 52524–52532.
28. Wang, N., Zhao, Q. & Zhang, A., Catalytic oxidation of organic pollutants in wastewater via a Fenton-like process under the catalysis of HNO₃-modified coal fly ash, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 27619–27628.
29. Dao, D. S., Nguyen, N. V., Le, S. T., Nguyen, H. K. D., Hoang, H. V., Truong, K. N., Do, T. Q. & Yamada, H. teoksessa: *Fly ash: Properties, analysis, and performance*, Iron-modified fly ash as heterogeneous Fenton-like catalyst for decolorization of reactive blue 182 dye, toimittaja Jacob Parker, Nova Science Pub Inc., **2017**, 237–251.

30. Benjelloun, Y., Lahrichi, A., Boumchita, S., Idrissi, M., Miyah, Y., Anis, Kh., Nenov, V. & Zerrouq, F., Removal of crystal violet by wet oxidation with H₂O₂ over an iron oxide catalyst synthesized from fly ash, *JMES*, **2017**, 8(7), 2259--2269.
31. Yang, C., Li, X., Zhang, Z., Lv, B., Li, J., Liu, Z., Zhu, W., Tao, F., Lv, G. & Yang, Y., Utilization of biomass waste: Facile synthesis high nitrogen-doped porous carbon from pomelo peel and used as catalyst support for aerobic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural, *Fuel*, **2020**, 278, 118361.
32. Santos, J. L., Mäki-Arvela, P., Monzón, A., Murzin, D. Y. & Centeno, M. Á., Metal catalysts supported on biochars: Part I synthesis and characterization, *Appl. Catal. B.*, **2020**, 268, 118423.
33. Anfar, Z., El Fakir, A. A., Ahsaine, H. A., Zbair, M., Farsad, S., Morlet-Savary, F., Jada, A. & El Alem, N., Nitrogen doped graphitic porous carbon from almond shells as an efficient persulfate activator for organic compound degradation, *New J. Chem.*, **2020**, 44, 9391—9401.
34. Tao, S., Yang, J., Hou, H., Liang, S., Xiao, K., Qiu, J., Hu, J., Liu, B., Yu, W. & Deng, H., Enhanced sludge dewatering via homogeneous and heterogeneous Fenton reactions initiated by Fe-rich biochar derived from sludge, *Chem. Eng. J.*, **2019**, 372, 966–977.
35. Lee, J. E. & Park, Y.-K., Applications of modified biochar-based materials for the removal of environment pollutants: A mini review, *Sustainability*, **2020**, 12, 6112.
36. Juhola, R., Heponiemi, A., Tuomikoski, S., Hu, T., Vielma, T. & Lassi, U., Preparation of novel Fe catalysts from industrial by-products: Catalytic wet peroxide oxidation of bisphenol A, *Top. Catal.*, **2017**, 60, 1387–1400.
37. Zhao, N., Yin, Z., Liu, F., Zhang, M., Lv, Y., Hao, Z., Pan, G. & Zhang, J., Environmentally persistent free radicals mediated removal of Cr(IV) from highly saline water by corn straw biochars, *Bioresour. Technol.*, **2018**, 260, 294–301.
38. Provis, J. L., Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?, *Mater. Struct.*, **2014**, 47, 11–25.
39. Provis, J. L., Alkali-activated materials, *Cem. Concr. Res.*, **2018**, 114, 40–48.
40. Luukkonen, T., Heponiemi, A., Runtti, H., Pesonen, J., Yliniemi J. & Lassi, U., Application of alkali-activated materials for water and wastewater treatment: a review, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **2019**, 18, 271–297.
41. Bedon, A., Carabba, L., Bignozzi, M. C. & Glisenti A., Environmentally friendly La_{0.6}Sr_{0.4}Ga_{0.3}Fe_{0.7}O₃ (LSGF)-functionalized fly-ash geopolymers for pollutants abatement in industrial processes, *Catal. Lett.*, **2020**, 150, 2230–2235.
42. Hwang, J., Rao, R. R., Giordano, L., Katayama, Y., Yu, Y. & Shao-Horn, Y., Perovskites in catalysis and electrocatalysis, *Science*, **2017**, 358(6364), 751–756.
43. Kumari, S., Saha, B., Guha, D. & Sengupta, S., Sequential post-synthetic modification, and evaluation of catalytic activity of hierarchically porous sulfated geopolymer in the oxidative desulfurization of dibenzothiophene, *Catal. Surv.*, **2021**.
44. Luukkonen, T., Yliniemi, J., Sreenivasan, H., Ohenoja, K., Finnilä, M., Franchin, G. & Colombo, P., Ag- or Cu-modified geopolymer filters for water treatment manufactured by 3D printing, direct foaming, or granulation, *Sci. Rep.*, **2020**, 10(7233).

-
45. Kumar, A., Schreiter, I. J., Wefer-Roehl, A., Tsechansky, L., Schüth, C. & Graber, E. R., teoksessa: *Environmental materials and waste: Resource recovery and pollution prevention*, 1st ed., toimittaja Prasad M. N. V. & Shih, K., Academic Press, **2016**, 91–116.
46. Rasaki, S. A., Bingxue, Z., Guarecuco, R., Thomas, T. & Minghui, Y., Geopolymer for use in heavy metals adsorption, and advanced oxidative processes: A critical review, *J. Clean. Prod.*, **2019**, 213, 42–58.
47. Della Rocca, D. G., Peralta, R. M., Peralta, R. A., Rodríguez-Castellón, E. & Moreira, de Fatima Peralta Muniz Moreira, R., Adding value to aluminosilicate solid wastes to produce adsorbents, catalysts and filtration membranes for water and wastewater treatment, *J. Mater. Sci.*, **2021**, 56, 1039–1063.
48. Zhang, Z., Provis, J. L., Ma, X., Reid, A. & Wang, H., Efflorescence and subflorescence induced microstructural and mechanical evolution in fly ash-based geopolymers, *Cem. Concr. Compos.*, **2018**, 92, 165–177.
49. Zhang, H. Y., Kodur, V., Wu, B., Yan, J. & Yuan, Z. S., Effect of temperature on bond characteristics of geopolymer concrete, *Constr. Build. Mater.*, **2018**, 163, 277–285.
50. Khatib, J. M., Baalbaki, O. & ElKordi, A. A., teoksessa: *Waste and supplementary cementitious materials in concrete: Characterization, properties, and applications*, toimittaja Siddique, R. & Cachim, P., Woodhead Publishing, **2018**, 493–511.
51. Seelam, P. K., Sreenivasan, H., Ojala, S., Pitkäaho, S., Laitinen, T., Niu, H., Keiski, R. L. & Illikainen, M., Modified geopolymers as promising catalyst supports for abatement of dichloromethane, *J. Clean. Prod.*, **2021**, 280, 124584.
52. Muños, M., Gallo, M. A., Gutiérrez-Alejandre, A., Gazzoli, D. & Cabello, C. I., Molybdenum-containing systems based on natural kaolinite as catalysts for selective oxidation of aromatic sulfides, *Appl. Catal. B.*, **2017**, 219, 683–692.
53. Tehrani-Bagha, A. R. & Balchi, T., teoksessa: *Advanced oxidation processes for waste water treatment: Emerging green chemical technology*, toimittaja Ameta, S. C. & Ameta, R., Academic Press, **2018**, 375–402.
54. Wang J. & Wang, S., Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism, *Chem. Eng. J.*, **2020**, 401, 1–15.
55. Huang, Y., Huang, Y., Chiueh, P. & Lo, S., Heterogeneous fenton oxidation of trichloroethylene catalyzed by sewage sludge biochar: Experimental study and life cycle assessment, *Chemosphere*, **2020**, 249, 1–10.